



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Химико-
технологический
институт

ХИМИЧЕСКИЕ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

ХИМИЧЕСКИЕ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета в качестве учебного пособия
для студентов вуза, обучающихся по направлениям подготовки
18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие
процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»,
19.03.01 «Биотехнология», 20.03.01 «Техносферная безопасность»,
22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»,
22.03.02 «Металлургия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2021

УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73-1
Х46

Авторы:

С. Ю. Сараева, А. В. Иванова, А. Н. Козицина, А. И. Матерн
Под общей редакцией В. И. Кочерова

Рецензенты:

кафедра физики и химии

Уральского государственного экономического университета

(заведующий кафедрой доктор химических наук,
профессор Н. Ю. Стожко);

Г. Л. Русинов, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории гетероциклических соединений
Института органического синтеза УрО РАН

Химические и инструментальные методы анализа : учеб. пособие / С. Ю. Сараева, А. В. Иванова, А. Н. Козицина, А. И. Матерн ; под общ. ред. В. И. Кочерова ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2021. — 216 с. : ил. — Библиогр.: с. 214. — 30 экз. — ISBN 978-5-7996-3211-3. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3211-3

В учебном пособии кратко излагаются теоретические основы количественных химических, главным образом титриметрических, и инструментальных (электрохимических, спектральных, хроматографических и др.) методов анализа применительно к учебным программам по курсам «Аналитическая химия», «Физико-химические методы анализа», «Методы контроля и анализа веществ».

Для студентов дневной и заочной форм обучения Химико-технологического института, Института фундаментального образования, Института новых материалов и технологий, в том числе департамента строительного материаловедения.

УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73-1

На обложке:

В лаборатории сенсорных технологий ХТИ. Фото А. В. Охохолина

ISBN 978-5-7996-3211-3

© Уральский федеральный университет, 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список обозначений и сокращений	4
Предисловие	6
Раздел 1. Основные положения химического анализа.....	7
1.1. Этапы анализа	8
1.2. Вычисление и обработка результатов анализа	11
Раздел 2. Химические методы анализа	18
2.1. Константа равновесия, активность, коэффициент активности ...	19
2.2. Гравиметрический анализ	24
2.2.1. Произведение растворимости и растворимость трудно- растворимых соединений	26
2.2.2. Равновесие в реакциях между осадками.....	28
2.2.3. Комплексообразование и растворимость	30
2.2.4. Растворимость гидроксидов металлов в воде	31
2.3. Титриметрический анализ.....	33
2.3.1. Основные понятия в титриметрии	33
2.3.2. Кислотно-основное титрование.....	41
2.3.3. Окислительно-восстановительное титрование	65
2.3.4. Комплексонометрическое титрование	85
Раздел 3. Инструментальные методы анализа.....	98
3.1. Электрохимические методы анализа	100
3.1.1. Классификация электродов	102
3.1.2. Потенциометрический анализ	104
3.1.3. Кулонометрический анализ.....	111
3.1.4. Кондуктометрия.....	115
3.1.5. Вольтамперометрический анализ.....	125
3.2. Спектральные методы анализа	141
3.2.1. Молекулярно-абсорбционная спектроскопия.....	141
3.2.2. Атомно-абсорбционный спектральный анализ	156
3.2.3. Атомно-эмиссионный спектральный анализ.....	159
3.2.4. Рентгеноспектральный анализ.....	174
3.3. Активационный анализ	194
3.4. Хроматография	199
Библиографический список	214

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ААС	—	атомно-абсорбционный спектральный (анализ) или атомно-абсорбционная спектроскопия
АС	—	аналитический сигнал
АЭС	—	атомно-эмиссионный спектральный (анализ) или атомно-эмиссионная спектроскопия
ВЭ	—	водородный электрод
ДЭС	—	двойной электрический слой
ИВА	—	инверсионная вольтамперометрия
ИК	—	инфракрасный (диапазон излучения)
ИСЭ	—	ионоселективный электрод
МАС	—	молекулярно-абсорбционная спектроскопия
ОВЭ	—	окислительно-восстановительный электрод
О-В	—	окислительно-восстановительный
РСА	—	рентгеноспектральный анализ
РСФА	—	рентгеноспектральный флуоресцентный анализ
РЭ	—	рабочий электрод
СВЭ	—	стандартный водородный электрод
ТЭ	—	точка эквивалентности
УФ	—	ультрафиолетовый (диапазон излучения)
ФЭУ	—	фотоэлектронный умножитель
ХСЭ	—	хлоридсеребряный электрод
ЭДС	—	электродвижущая сила, В, мВ
ЭМА	—	электрохимический метод анализа
ЭПР	—	(метод) электронного парамагнитного резонанса
ЭС	—	электрод сравнения
ЯМР	—	(метод) ядерного магнитного резонанса
<i>A</i>	—	оптическая плотность
<i>a</i>	—	активность ионов, моль/дм ³
<i>C</i>	—	концентрация раствора, моль/дм ³ , г/дм ³ , или емкость, мкФ
<i>D</i>	—	коэффициент диффузии ионов в растворе, см ² /с
<i>E</i>	—	электродный потенциал, В, мВ, или энергия электрона, эВ
<i>E</i> ⁰	—	стандартный электродный потенциал, В, мВ
<i>E</i> _{1/2}	—	потенциал полуволны, В, мВ

F	— постоянная Фарадея (96 487 Кл/моль)
h	— постоянная Планка ($6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж · с)
I	— электрический ток, мкА, или интенсивность излучения
I_d	— предельный (диффузионный) ток, мкА
ℓ	— толщина поглощающего слоя, см
n	— число электронов, участвующих в реакции
N	— число ядер или импульсов
N_A	— число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹)
P	— доверительная вероятность, %, или давление, мм рт. ст.
pH	— показатель кислотности среды
Q	— количество электричества, Кл
R	— универсальная газовая постоянная (8,313 Дж/(моль · К)) или электрическое сопротивление, Ом
S	— площадь поверхности, см ² , плотность почернения или фактор насыщения
T	— температура, °C, К, или пропускание раствора, %, или период полураспада
t	— коэффициент Стьюдента, или время, с, или число переноса
U	— напряжение, В
α	— альфа-(частицы)
γ	— гамма-(лучи)
Δ	— абсолютная погрешность
δ	— относительная погрешность, %
ε_λ	— молярный коэффициент поглощения, дм ³ /(моль · см)
η	— выход по току, %
θ	— угол скольжения, град °
λ	— длина волны, нм, Å (ангстрем), или константа радиоактивного распада, см ⁻¹
μ	— химический потенциал, В, или массовый коэффициент ослабления
ν	— количество вещества, моль, или частота электромагнитной волны, Гц
σ	— стандартное отклонение или изотопное сечение, см ²
τ	— время электролиза, с
ϕ	— электрический потенциал, В, или поток тепловых нейтронов, нейтрон/(см ² · с)
ω	— массовая доля, %, или угловая частота, рад/с

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химический анализ является средством контроля производства и качества продукции во многих отраслях народного хозяйства, загрязненности окружающей среды, он необходим в медицине, биотехнологии и т. д.

Аналитическая химия как наука решает три задачи: теоретическую, методологическую и практическую, т. е. она развивает фундаментальные научные основы аналитической химии, предлагает методы, методики и инструменты для проведения анализа и сама его выполняет. В связи с тем, что на завершающем этапе анализа его результат должен быть представлен в наиболее достоверном виде, обязательным компонентом в аналитической химии является метрологическая составляющая.

В учебном пособии большое внимание уделено теоретическим основам и методам химического и инструментального анализа, а также включена глава по вычислению и обработке результатов анализа.

При подготовке учебного пособия использован многолетний опыт работы кафедры аналитической химии Химико-технологического института УрФУ. Авторы выражают искреннюю признательность за существенную помощь при работе над настоящим пособием научному консультанту кандидату химических наук Вениамину Ивановичу Кочерову.

Раздел 1

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Анализ — процедура получения опытным путем данных о химическом составе вещества. Иными словами, анализ — система последовательных приемов и операций с анализируемым веществом, в результате которых становится возможным выявить его атомный, молекулярный или фазовый состав и химическую структуру. В основе анализа лежат определенные принципы взаимодействия между веществами (химические методы), между веществом и электромагнитным излучением или полем (физические и физико-химические методы). В общем случае метод анализа можно представить как цепь передачи информации, источником которой является анализируемый образец — проба.

К методу анализа предъявляются следующие основные требования:

1) необходимая информация должна быть получена в возможно более короткий срок с возможно меньшими затратами;

2) информация не должна быть искаженной, т. е. метод анализа должен быть избирательным (или специфичным) по отношению к определяемому компоненту (появляющийся аналитический сигнал должен быть характеристичным только для определяемого компонента);

3) полученная информация должна быть точной, а чувствительность определения — высокой, случайные погрешности должны укладываться в определенные пределы.

Аналитический сигнал (АС) — среднее значение результатов измерения физической величины в заключительной стадии анализа, функционально связанное с содержанием определяемого компонента.

Чувствительность отражает способность того или иного метода обнаружить разницу между очень малыми количествами вещества.

По целенаправленности аналитические работы подразделяются на производственный анализ, арбитражный анализ, анализ объектов окружающей среды, анализ в научных исследованиях, а в соответствии с областью применения — на анализ металлов, анализ силикатов, газовый анализ, анализ сточных вод, анализ при проведении судебно-медицинской экспертизы и т. п.

Выделяют два вида *производственного контроля*:

- экспресс-анализ, т. е. анализ по ходу технологического процесса (основное требование — быстрота получения информации);
- маркировочный или контрольный анализ, осуществляемый с целью установления состава или марки продукции (проводится строго по методикам, утвержденным ГОСТом).

Анализ вещества производится с целью установления его качественного или количественного состава. Количественный анализ может проводиться только тогда, когда известен качественный состав.

1.1. Этапы анализа

Количественный химический анализ состоит, как правило, из ряда последовательных стадий:

- 1) отбор представительной средней пробы;
- 2) подготовка пробы, перевод ее в форму, удобную для анализа;
- 3) отделение или маскирование мешающих компонентов;
- 4) перевод определяемого компонента в аналитически активную форму;
- 5) измерение АС;
- 6) вычисление и обработка результатов анализа.

В ряде случаев некоторые предварительные стадии не являются обязательными, в других они совершенно необходимы для получения правильных и воспроизводимых результатов анализа.

Проба — часть анализируемого материала, представительность отражающая его состав или тот показатель качества, для определения которого она отобрана. *Представительность* пробы, т. е. ее соответствие основной массе материала, означает, что невозможно различить две пробы одного и того же анализируемого объекта.

Представительность пробы имеет решающее значение для получения достоверных данных анализа. Если проба не является представительной, самый тщательный и квалифицированный анализ, проведенный на дорогостоящем оборудовании, приведет фактически к бессмысленным данным.

Отбор пробы — процесс извлечения из большой массы материала его малой фракции таким образом, чтобы эта фракция представляла основную массу материала.

Отбор пробы из гомогенных жидкостей и газов обычно не вызывает особых осложнений. Строго фиксированный объем жидкой пробы отбирают с помощью пипетки или бюретки.

Из твердых гомогенных материалов пробу отбирают путем взвешивания определенной массы навески на аналитических весах.

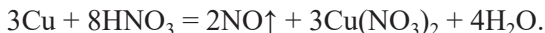
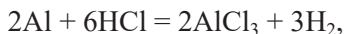
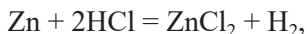
Для отбора проб твердых гетерогенных систем существуют специальные карты отбора. Размер пробы по этой карте и методика отбора определяются степенью неоднородности материала и размером частиц, с которых начинается неоднородность, а также допустимым различием состава пробы и целого. В этих случаях масса пробы может составлять несколько десятков килограмм и даже более. В результате многостадийного процесса дробления, перемешивания и деления (метод квартования) пробу уменьшают до нескольких сотен или десятков граммов. На конечной стадии проба должна представлять такую смесь, любая доля которой могла бы отражать содержание целого, т. е. всей массы материала, из которого она взята.

На этапе подготовки пробы к анализу ее подвергают разложению. Под разложением понимают такую обработку малорастворимого вещества, которая приводит к образованию нового, хорошо растворимого соединения или к образованию непосредственно раствора. Во многих случаях при растворении некоторых металлов, их гидроксидов, оксидов, фосфатов, карбонатов достаточно обработать пробу кислотой при температуре ее кипения.

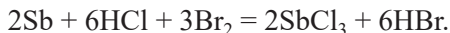
Вещества, способные восстанавливаться, обрабатывают кислотами при одновременном их восстановлении, например, по уравнению



Вещества, способные окисляться, разлагают кислотами при одновременном их окислении. Причем металлы — сильные восстановители — окисляются ионами водорода применяемой кислоты, а металлы, окисляемые труднее, растворяются при действии окисляющих кислот (HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4). Примеры:



Почти все металлы растворяются в смеси кислоты с окислителем бромом или перекисью водорода, например,



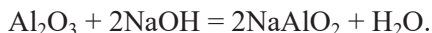
Концентрированная серная кислота при высокой температуре (330°C) является сильным окислителем, разрушает стекло, растворяет ферротитан, сплавы олова, сурьмы.

Хлорная кислота при температуре кипения ее *азеотропной смеси* (это смесь с равными составами равновесных жидкой и паровой фаз) с водой при 203°C растворяет легированные стали.

Образование комплексных соединений также способствует разложению, например,



Сурьяно-оловянные сплавы легко растворяются в азотной кислоте в присутствии плавиковой кислоты. Концентрированной щелочью можно растворить некоторые металлы и неметаллические элементы, например,



Широко используют щелочное сплавление, которое можно проводить с карбонатом натрия или со смесью равных частей карбонатов натрия и калия, образующих *эвтектическую смесь* (это смесь с минимальной температурой кристаллизации). Так, хромит или ферросплавы сплавляют в смеси карбоната натрия с перекисью натрия при осторожном нагревании.

Проводить отделение мешающих компонентов перед анализом необходимо, если они вносят искажения в величину аналитического сигнала, соответствующего определяемому компоненту.

Для этих целей используют осаждение, комплексообразование, экстракцию, ионообменную хроматографию, электрохимическое разделение. Наиболее приемлемый метод устанавливают при разработке методики анализа.

1.2. Вычисление и обработка результатов анализа

Содержание определяемого компонента в пробе вычисляют по расчетным формулам или графикам, функционально связывающим величину получаемого АС с концентрацией, массой или количеством определяемого компонента. Результаты анализа удобно представлять в свернутой форме в виде выражения, которое отражало бы не только содержание определяемого компонента, но и степень достоверности полученных результатов. Для получения наиболее достоверных результатов анализа требуется проведение статистической обработки экспериментальных данных. Статистика дает математическое описание случайных процессов и выявляет влияние случайной погрешности на результаты химического анализа.

Различают два вида погрешностей:

— *систематические* погрешности, наличие и величина которых характеризует правильность метода анализа, а следовательно, и его результатов;

— *случайные* погрешности, величина которых определяет воспроизводимость данного метода.

Систематическая погрешность – это статистически значимая разность между истинным (действительным, опорным) значением и полученным результатом анализа. Математически она оценивается через абсолютную и относительную погрешности.

Абсолютная погрешность (Δ) отражает разность между измеренным (x_i) и действительным (a_i) значением, принятым за истинное,

$$\Delta = x_i - a_i.$$

Относительная погрешность (δ , %) есть отношение абсолютной погрешности к действительному значению:

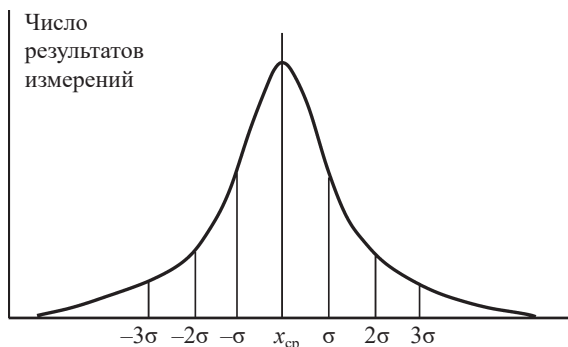
$$\delta = \frac{\Delta}{a_i} \cdot 100.$$

Систематические погрешности характеризуются повторяемостью и направленностью и связаны с определенными причинами, постоянно действующими в одном направлении, т. е. в сторону завышения или в сторону занижения результатов анализа. Они могут встречаться на любом этапе анализа. В основе их лежат погрешности измерительных приборов, погрешности отбора и подготовки проб, неправильное приготовление стандартных растворов и стандартных образцов, индивидуальные ошибки экспериментатора: его незнание, небрежность, личное предубеждение, предвзятость или физические недостатки. В исключительных случаях систематические погрешности обусловлены неверной постановкой задачи. Такие методические погрешности представляют наиболее серьезную группу систематических погрешностей, поскольку они часто остаются необнаруженными.

Случайные погрешности являются суммарным эффектом действия неопределенных факторов. Вследствие этого может отмечаться некоторое рассеяние результатов относительно среднего при повторных измерениях.

Если данные ряда измерений представить в виде графика, отложив на оси абсцисс найденные значения (x_1, x_2, x_3, \dots) в порядке возрастания их величин, а на оси ординат — их частоту, т. е. число измерений с условно одинаковым результатом, то при бесконечно большом числе измерений получится *кривая Гаусса* (см. рисунок). Максимум частоты отвечает среднему значению $x_{\text{ср}}$ всех результатов измерения. Расстояние по горизонтали от точек перегиба на кривой до среднего значения называется *стандартным отклонением* — σ . Эта величина характеризует рассеяние результатов измерений, а также воспроизводимость метода измерения. Чем меньше σ , тем выше воспроизводимость. Воспроизводимость определяет вероятность того, что результаты последующих измерений окажутся в некотором заданном интервале, в центре которого находится среднее значение

измеряемой величины. При нормальном распределении результатов измерения около 30 % имеют величину отклонения от $x_{\text{ср}}$, превышающую σ , около 5 % — величину отклонения, превышающую 2σ , и около 0,3 % — величину отклонения, превышающую 3σ .



Кривая нормального распределения Гаусса

Если бы можно было провести бесконечное число измерений и найти значение σ , то этим определились бы и границы достоверности результата всякого нового определения x_i . Можно было бы сказать, что вероятность того, что этот результат окажется в границе $(x_{\text{ср}} - 2\sigma) < x_i < (x_{\text{ср}} + 2\sigma)$, составляет 95 %, вероятность того, что он будет в границе $(x_{\text{ср}} - 3\sigma) < x_i < (x_{\text{ср}} + 3\sigma)$ — 99,7 %.

Практически всегда проводят лишь конечное число измерений n (выборка). По результатам этих измерений вычисляют среднюю величину $x_{\text{ср}} = \frac{\sum x_i}{n}$, которая и является возможной наилучшей характеристикой значения измеряемой величины при данном числе измерений.

Стандартное отклонение S при этом числе измерений:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_{\text{ср}})^2}{n - 1}},$$

где $n - 1 = f$ — это число степеней свободы, т. е. число независимых отклонений от среднего результата, которые возможны внутри данной выборки после того, как значение $x_{\text{ср}}$ рассчитано.

Границы достоверности при этом числе измерений определяются формулой

$$x_{\text{ср}} - t S < x_i < x_{\text{ср}} + t S,$$

где x_i — новое измерение; t — коэффициент Стьюдента, зависящий от числа степеней свободы f и доверительной вероятности P (табл. 1.1).

Таблица 1.1

**Значения коэффициента Стьюдента
для расчета границ достоверности**

Число измерений, n	Число степеней свободы, $f = n - 1$	Доверительная вероятность, $P, \%$		
		90	95	99
2	1	6,31	12,71	63,66
3	2	2,92	4,30	9,92
4	3	2,35	3,18	5,84
5	4	2,13	2,78	4,60
6	5	2,02	2,57	4,03
7	6	1,94	2,45	3,71
8	7	1,89	2,36	3,50
9	8	1,86	2,31	3,35
10	9	1,83	2,26	3,25

Коэффициент Стьюдента — нормированное отклонение выборочного среднего $x_{\text{ср}}$ от истинного значения всей совокупности для небольшого числа измерений ($n \leq 20$).

Предположим, что по результатам пяти измерений было рассчитано S , тогда каждое новое измерение войдет в следующие границы достоверности:

с вероятностью $P = 95 \%$: $x_{\text{ср}} - 2,8 S < x_i < x_{\text{ср}} + 2,8 S$,

с вероятностью $P = 99 \%$: $x_{\text{ср}} - 4,6 S < x_i < x_{\text{ср}} + 4,6 S$.

Если провести несколько серий измерений одной и той же величины, определяя среднее значение для каждой серии (x_i), то стандартное отклонение среднего в этом случае равно:

$$S_m = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_{cp})^2}{n(n-1)}}.$$

И новое значение среднего (x_m) будет лежать в следующих границах достоверности:

$$x_{cp} - \frac{S t_{p,f}}{\sqrt{n}} < x_m < x_{cp} + \frac{S t_{p,f}}{\sqrt{n}}.$$

Интервал достоверности сокращается в \sqrt{n} раз.

Если серия данных содержит результат, существенно отличающийся по своему значению от остальных, возникает желание отбросить этот сомнительный результат, возможно, являющийся *промахом* (грубой погрешностью).

Существует несколько статистических критериев, позволяющих решить вопрос, в каких случаях следует отбрасывать сомнительный результат. Предпочтение часто отдают Q -критерию. При проведении Q -теста результаты располагают в порядке возрастания их величин и разность между сомнительным и ближайшим к нему значением делят на размах варьирования всей выборки, т. е. на разность между наибольшим и наименьшим значением. Получившееся частное Q сравнивают с табличным значением (табл. 1.2) при соответствующей доверительной вероятности. Если полученное значение Q равно или больше табличного значения Q для n результатов, сомнительный результат отбрасывают. При малой выборке ($n = 3$) для определения среднего желательно проведение дополнительного анализа для данной пробы.

Таблица 1.2

Значения Q -критерия для выявления грубых погрешностей анализа

Доверительная вероятность, P , %	Число измерений, n				
	3	4	5	6	7
90	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51
95	0,98	0,85	0,73	0,64	0,59
99	0,99	0,93	0,82	0,74	0,68

Пример. Четыре параллельных анализа образца железной руды дали следующие результаты: массовая доля железа в руде составила 36,05; 37,02; 37,12 и 37,32 %. Вызывает сомнение результат 36,05 %.

Решение. Проведем расчет частного Q для этого сомнительного результата: $Q = \frac{Q_{\text{сомнит}} - Q_{\text{сосед}}}{Q_{\text{max}} - Q_{\text{min}}} = \frac{37,02 - 36,05}{37,32 - 36,05} = 0,76$.

При доверительной вероятности $P = 95\%$ величина табличного Q (табл. 1.2) для $n = 4$ равна 0,85. Рассчитанное значение Q оказалось меньше табличного. Следовательно, сомнительный результат не является промахом и его следует оставить для дальнейших вычислений.

Для решения вопроса о том, значимо ли отличие экспериментально найденного среднего $x_{\text{ср}}$ от истинного значения a и обусловлено ли оно случайной погрешностью измерения или систематической погрешностью метода анализа, используют статистическую проверку, основанную на *нуль-гипотезе*.

С этой целью сравнивают разность $(x_{\text{ср}} - a)$ с разностью, которую следовало бы ожидать за счет случайной погрешности в этих условиях измерения. Если наблюдаемая разность меньше, чем рассчитанная при выбранной доверительной вероятности, считают, что $x_{\text{ср}}$ и a значимо неразличимы, нуль-гипотеза подтверждается, систематическая погрешность в эксперименте отсутствует. Если полученная разность $(x_{\text{ср}} - a)$ значительно больше, чем ожидаемое или критическое значение, можно предположить, что разность значима и допущена систематическая погрешность.

Критическое значение разности определяется по уравнению

$$x_{\text{ср}} - a = \pm \frac{St_{p,f}}{\sqrt{n}}.$$

Пример. Для проверки титриметрического метода определения кальция в известняке проанализировали стандартный образец известняка, содержащий 30,15 % CaO. Средний результат четырех определений составил 30,26 % CaO со стандартным

отклонением $S = 0,085$. Указывают ли данные на наличие систематической погрешности при доверительной вероятности 95 %?

Решение. Рассчитываем разность

$$x_{\text{ср}} - a = 30,26 - 30,15 = 0,11 \%$$

и критическое значение $\frac{0,085 \cdot 3,18}{\sqrt{4}} = 0,14 \%$.

Поскольку $0,11 < 0,14 \%$, то систематическая погрешность отсутствует.

Пусть, объединив данные нескольких анализов ($n = 20$), установили, что объединенное значение S составило уже $0,094$. Есть ли систематическая погрешность в этом случае?

Критическое значение с новым значением S оказалось равным:

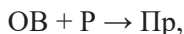
$$\frac{0,094 \cdot 1,96}{\sqrt{20}} = 0,041 \%$$

Систематическая погрешность в этом случае анализа присутствует, поскольку $0,11 > 0,041 \%$.

Раздел 2

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

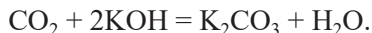
Химические методы анализа основаны на проведении химических реакций с определяемым веществом. Физические процессы, происходящие при протекании химических реакций в растворе, связаны с переносом протонов, электронов и ассоциацией ионов с другими ионами или молекулами с образованием осадков, комплексных соединений или газообразных продуктов. В общем случае можно записать



где ОВ — определяемое вещество; Р — реактив, с которым ОВ вступает в химическую реакцию; Пр — продукт реакции.

Количественный эффект реакции может быть измерен путем определения количества продукта реакции Пр, количества реактива Р, затраченного на реакцию, или измерением каких-либо изменений параметров анализируемой системы, связанных с ОВ.

Из первой группы методов (определение Пр) наиболее важное знание имеет *гравиметрический* (массовый) анализ. Ко второй группе методов (определение Р) относится *титриметрический* (объемный) анализ. К третьей группе методов можно отнести *газовый* анализ. Например, определение CO_2 по уменьшению объема газа, пропущенного через поглотитель (раствор гидроксида калия), по уравнению



2.1. Константа равновесия, активность, коэффициент активности

Важнейшими предпосылками использования какой-либо реакции в аналитических целях является полнота ее протекания и, возможно, большая скорость реакции. Но, строго говоря, ни одна химическая реакция не протекает полностью, т. е. на 100 %.

По *закону действующих масс* скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, т. е. для реакции по схеме $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$

$$v_{\text{прям}} = K_1 [A]^a [B]^b \quad \text{и} \quad v_{\text{обр}} = K_2 [C]^c [D]^d.$$

Конечным этапом реакции является достижение состояния динамического равновесия, которое характеризуется равенством скоростей прямой и обратной реакций:

$$v_{\text{прям}} = v_{\text{обр}},$$

$$K_1 [A]^a [B]^b = K_2 [C]^c [D]^d,$$

$$\frac{K_1}{K_2} = K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

где K_1 и K_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций; $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ — равновесные концентрации исходных веществ (A, B) и продуктов реакции (C, D); a , b , c , d — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; K_c — *концентрационная константа равновесия*, которая характеризует полноту протекания реакции.

Практически считается, что реакция идет полностью, если она протекает на 99,9 %.

Термодинамическим выражением состояния равновесия химической реакции является равенство нулю суммы химических потенциалов веществ, участвующих в реакции. Так, для вышеуказанной реакции при достижении равновесия выполняется равенство

$$c \mu_C + d \mu_D - a \mu_A - b \mu_B = 0,$$

где μ_i — химический потенциал, характеризующий состояние i -го компонента в растворе. Он отражает изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) системы при внесении в нее одного моля i -го компонента в условиях, когда все другие параметры системы (температура, давление, число молей других компонентов) сохраняются

постоянными, т. е.

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}.$$

Таким образом, для системы в условиях равновесия

$$\sum (n_i \mu_i) = \Delta G = 0.$$

Термодинамическая константа равновесия определяется отношением произведения *активностей* (a) продуктов реакции к произведению активностей исходных веществ (активности компонентов подставляются в степени, соответствующих стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции). В нашем случае

$$K_{\text{т/д}} = \frac{a_{\text{C}}^c \cdot a_{\text{D}}^d}{a_{\text{A}}^a \cdot a_{\text{B}}^b}.$$

В отличие от общей концентрации вещества в растворе активность является эффективной (действующей) концентрацией, реально проявляющей себя в химических процессах.

Активность является параметром, подстановка которого в уравнения, определяющие фазовые или химические равновесия для идеальных растворов, делает эти уравнения применимыми для данного реального раствора.

Активность связана с химическим потенциалом уравнением Льюиса:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i,$$

где μ_i^0 — величина химического потенциала при активности i -го иона, равной 1 моль/дм³.

Таким образом, из уравнения равновесия имеем

$$\begin{aligned} c \mu_{\text{C}}^0 + d \mu_{\text{D}}^0 - a \mu_{\text{A}}^0 - b \mu_{\text{B}}^0 = \\ = -RT \ln a_{\text{C}}^c - RT \ln a_{\text{D}}^d + RT \ln a_{\text{A}}^a + RT \ln a_{\text{B}}^b, \end{aligned}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}.$$

Активность и концентрация вещества в растворе связаны между собой через коэффициент активности f :

$$a_i = f_i C_i.$$

Коэффициент активности отражает электростатическое взаимодействие всех присутствующих в растворе ионов с данным ионом и является функцией ионной силы раствора.

Ионная сила раствора (I) равна полусумме произведений концентраций всех ионов в растворе на квадрат их зарядов:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2.$$

Например, для раствора Na_2SO_4 концентрации 0,1 моль/дм³



$$I = \frac{1}{2}(0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = \frac{1}{2} 0,6 = 0,3.$$

При значениях ионной силы в интервале (0,01–0,1) коэффициент активности индивидуальных ионов и средние коэффициенты активности сильных электролитов определяются по уравнению Дебая – Хюккеля:

$$\lg f_i = -\frac{0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{или} \quad \lg f_{\pm} = -\frac{0,5 z_+ z_- \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}},$$

где z_i , z_+ , z_- — соответственно заряды i -го иона, катиона и аниона. При значении ионной силы до 0,01 уравнения упрощаются:

$$\lg f_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{I} \quad \text{или} \quad \lg f_{\pm} = -0,5 z_+ z_- \sqrt{I}.$$

В большей части практических расчетов принимается во внимание концентрационная константа равновесия, которая отличается от термодинамической константы на величину *солевого эффекта* (это влияние ионной силы раствора на константу скорости реакций между ионами и на их равновесные концентрации).

$$\lg K_c = \lg K_{\tau/\text{д}} - \sum (v_i \lg f_i),$$

где v_i — стехиометрические коэффициенты, со знаком «+» для продуктов реакции и со знаком «-» для исходных веществ.

Концентрационные константы равновесия определяются экспериментально или из термодинамических констант с учетом ионной силы раствора и зависят от температуры и давления.

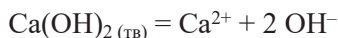
Термодинамические константы равновесия, выражающиеся через активность, рассчитываются по термодинамическим данным или по экспериментально найденным значениям констант при экстраполяции на ионную силу, равную нулю. Они зависят от температуры и давления, но не зависят от ионной силы раствора.

Если на протекание основной химической реакции накладываются какие-либо сопряженные побочные равновесия, то их влияние учитывают так называемыми *условными константами равновесия*, являющимися производными от K_c . Условные константы равновесия K'_c рассчитываются с учетом суммарных равновесных концентраций реагирующих веществ и зависят от концентрации посторонних ионов, pH и ионной силы раствора, температуры и давления.

$$K'_c = \alpha_i K_c,$$

$$\lg K'_c = \lg \alpha_i + \lg K_c = \lg \alpha_i + \lg K_{T/D} - \sum (v_i \lg f_i).$$

Пример 1. Вычислите термодинамическую константу равновесия для реакции



при 25 °С, пользуясь справочными величинами.

Решение. Рассчитаем константу равновесия через энергии образования веществ:

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{\text{обр}}(\text{Ca}^{2+}) + 2\Delta G^0_{\text{обр}}(\text{OH}^-) - \Delta G^0_{\text{обр}}(\text{Ca(OH)}_2 (\text{тв})),$$

$$\Delta G^0 = -132,18 + 2 \cdot (-37,59) - (-214,3) = 6,94 \text{ Ккал},$$

$$\Delta G^0 = -R T \ln K_{T/D},$$

$$6,94 = -0,001987 \cdot 298 \ln K_{T/D},$$

$$\ln K_{T/D} = -\frac{6,94}{0,001987 \cdot 298} = -11,7,$$

$$\lg K_{т/д} = \frac{-11,7}{2,303} = -5,1,$$

$$K_{т/д} = 8 \cdot 10^{-6},$$

что совпадает с величиной $\text{ПР}(\text{Ca}(\text{OH})_2)$.

Пример 2. Определите равновесные концентрации веществ А, В и С в реакции по схеме $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, если количества веществ А и В составляют по 0,1 моль, раствор разбавлен до 1 дм³ и константа равновесия $K_c = 10^9$. Оцените процент полноты протекания реакции.

Решение. Исходные концентрации до начала взаимодействия: $C_A = 0,1$, $C_B = 0,1$ и $C_C = 0$ моль/дм³.

Равновесные концентрации после завершения реакции составляют: $[\text{A}] = x$, $[\text{B}] = x$ и $[\text{C}] = (0,1 - x)$ моль/дм³.

При такой большой константе равновесия (10^9) можно полагать, что x является очень малой величиной и равновесная концентрация продукта реакции $[\text{C}] \approx 0,1$ моль/дм³, тогда

$$K_c = \frac{[\text{C}]}{[\text{A}][\text{B}]} = \frac{0,1}{x^2}.$$

Откуда
$$x = \sqrt{\frac{0,1}{10^9}} = 10^{-5}.$$

Следовательно, $[\text{A}] = [\text{B}] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $[\text{C}] \approx 0,1$ моль/дм³.

Доля непрореагировавших веществ: $\frac{10^{-5}}{10^{-1}} \cdot 100 = 0,01$ %.

Реакция протекает на 99,99 % ($100 - 0,01 = 99,99$ %).

Пример 3. Определите влияние ионной силы раствора на константы диссоциации двухосновной кислоты типа H_2A .

Решение. Константы ступенчатой диссоциации кислоты H_2A :

по 1-й ступени: $\text{H}_2\text{A} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HA}^-$,
$$K_{c1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]},$$

по 2-й ступени: $\text{HA}^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$,
$$K_{c2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}.$$

Принимая во внимание уравнение для $\lg K_c$ (с. 21), имеем

$$\begin{aligned}\lg K_{c1} &= \lg K_{\tau/д1} - \lg f_{H^+} - \lg f_{HA^-} + \lg f_{H_2A} = \\ &= \lg K_{\tau/д1} + 0,5\sqrt{I} + 0,5\sqrt{I} + 0 = \lg K_{\tau/д1} + \sqrt{I},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\lg K_{c2} &= \lg K_{\tau/д2} - \lg f_{H^+} - \lg f_{A^{2-}} + \lg f_{HA^-} = \\ &= \lg K_{\tau/д2} + 0,5\sqrt{I} + 0,5 \cdot 4\sqrt{I} - 0,5\sqrt{I} = \lg K_{\tau/д2} + 2\sqrt{I},\end{aligned}$$

Видно, что влияние ионной силы раствора на вторую константу диссоциации кислоты возрастает.

2.2. Гравиметрический анализ

Под *гравиметрическим* (массовым) анализом понимают методы определения количественного состава анализируемого вещества, основанные на точных измерениях массы исходных веществ и продуктов реакции.

Наиболее распространенный метод гравиметрического анализа основан на выделении определяемого компонента в виде осадка, который отделяют от раствора фильтрованием, тщательно промывают, прокаливают и взвешивают на аналитических весах с требуемой точностью.

Например, при определении железа в техническом хлориде железа (III) ионы Fe^{3+} осаждают в виде гидроксида $Fe(OH)_3$ (осаждаемая форма — ОФ) и после прокаливания взвешивают в виде оксида Fe_2O_3 (весовая форма — ВФ). Схема определения:



Содержание (ω , %) определяемого вещества вычисляют по формуле

$$\omega = \frac{F m_{ВФ} 100}{m_{нав}},$$

где $m_{нав}$ — масса навески пробы, г; $m_{ВФ}$ — масса весовой формы, г; F — *гравиметрический фактор* (фактор пересчета), который выражает отношение молекулярной или атомной массы определяемого вещества к молекулярной массе весовой формы.

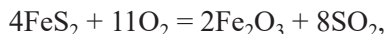
$$F = \frac{a M_{\text{ОВ}}}{b M_{\text{ВФ}}}.$$

Молекулярные (атомные) массы нужно брать с такими коэффициентами a и b , чтобы сохранить в числителе и знаменателе одинаковое количество атомов определяемого элемента.

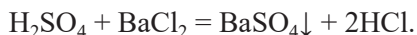
Пример 1. Определите процентное содержание пирита в руде, если известно, что из навески руды массой 0,200 г ($m_{\text{нав}}$) получено 0,300 г весовой формы ($m_{\text{ВФ}}$) сульфата бария.

Решение. Расчет ведут по сере, содержащейся в пирите FeS_2 .

Уравнения процессов окисления и растворения:



Уравнение процесса осаждения:



При прокаливании: $\text{BaSO}_4 (\text{ОФ}) \rightarrow \text{BaSO}_4 (\text{ВФ})$.

Схема анализа: $\text{FeS}_2 \rightarrow 2\text{BaSO}_4\downarrow \rightarrow 2\text{BaSO}_4$,

$$F = \frac{1M_{\text{FeS}_2}}{2M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{119,85}{2 \cdot 233,33} = 0,2568,$$

$$\omega = \frac{0,2568 \cdot 0,300 \cdot 100}{0,200} = 38,52 \% \text{ пирита в руде.}$$

Пример 2. Кальций, содержащийся в 0,600 г известняка, осадили в виде оксалата кальция и перевели прокаливанием в ВФ — карбонат кальция. Масса прокаленного осадка составила 0,2820 г. Рассчитайте процентное содержание кальция в известняке.

Решение. Схема анализа:

известняк $\rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow (\text{ОФ}) \rightarrow \text{CaCO}_3 (\text{ВФ})$,

$$F = \frac{1M_{\text{Ca}}}{1M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{40,08}{100,09} = 0,4004,$$

$$\omega = \frac{0,4004 \cdot 0,282 \cdot 100}{0,600} = 18,82 \% \text{ Са в известняке.}$$

2.2.1. Произведение растворимости и растворимость труднорастворимых соединений

Для гетерогенной системы, состоящей из насыщенного раствора какого-либо вещества и соприкасающегося с раствором осадка этого вещества, также можно наблюдать состояние динамического равновесия, когда в единицу времени из раствора в осадок переходит столько же ионов, сколько их переходит с поверхности осадка в раствор.

Так, при установившемся равновесии в насыщенном водном растворе AgCl:



согласно закону действующих масс имеем

$$K_{\text{т/д}} = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}.$$

Здесь a_{Ag^+} , a_{Cl^-} , a_{AgCl} – активности соответствующих компонентов в растворе и твердой фазе. В гетерогенных системах обменные процессы протекают только на поверхности раздела фаз, поэтому независимо от количества твердого вещества его активность остается постоянной и учитывается в константе равновесия. Следовательно,

$$K_{\text{т/д}}(\text{AgCl}) = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = \text{PP}_{\text{т/д}}(\text{AgCl}).$$

Это равенство означает, что произведение активностей ионов в насыщенном растворе, находящихся в равновесии с осадком, есть величина постоянная при данном давлении и температуре. Если считать, что

$$a_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+] f_{\text{Ag}^+} \quad \text{и} \quad a_{\text{Cl}^-} = [\text{Cl}^-] f_{\text{Cl}^-}, \text{ то}$$

$$\text{PP}_{\text{т/д}}(\text{AgCl}) = \text{PP}_c(\text{AgCl}) f_{\text{Ag}^+} f_{\text{Cl}^-}.$$

С известной долей приближения при рассмотрении малорастворимых осадков активности ионов в растворе можно считать равными их концентрациям. Произведение концентраций ионов в данных условиях будет называться *произведением растворимости* (справочная величина):

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-].$$

Если произведение концентрации ионов в растворе превышает значение произведения растворимости, то из *пересыщенного* раствора будет выделяться твердая фаза — осадок.

В *ненасыщенном* растворе произведение концентраций ионов в растворе представляет собой величину, меньшую чем ПР, поэтому осадок, если он имеется, будет переходить в раствор до тех пор, пока величина произведения концентраций ионов не достигнет справочного значения ПР.

П р и м е р. При смешивании раствора BaCl_2 с концентрацией по ионам Ba^{2+} 10^{-5} моль/дм³ и раствора H_2SO_4 с концентрацией по анионам SO_4^{2-} 10^{-7} моль/дм³ осадок выпадать не будет, так как произведение концентраций $[\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-5} \cdot 10^{-7} = 10^{-12}$, что меньше, чем $\text{ПР}(\text{BaSO}_4)$, равное 10^{-10} .

При концентрации ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} в растворе порядка 10^{-4} моль/дм³ будет происходить осаждение сульфата бария до тех пор, пока в осадок не перейдет $1 \cdot 10^{-4} - (1 \cdot 10^{-10})^{0,5} = 9 \cdot 10^{-5}$ моль ионов. В растворе останется недоосажденная часть, равная $1 \cdot 10^{-5}$ моль, т. е. отвечающая растворимости сульфата бария в данных условиях.

В общем виде для малорастворимого соединения типа K_nA_m

$$\text{ПР}(\text{K}_n\text{A}_m) = [\text{K}]^n [\text{A}]^m,$$

где n и m — коэффициенты, показывающие число соответствующих ионов, образующихся при электролитической диссоциации одной молекулы труднорастворимого соединения.

П р и м е р. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$,

$$\text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 3 \cdot 10^{-33} \text{ (из справочника).}$$

В условиях динамического равновесия между твердой фазой и раствором молярная *растворимость* осадка (L_m , моль/дм³) определяется выражением

$$L_m = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}}{m^m n^n}},$$

где m и n — коэффициенты, описанные выше.

Так, если в 1 дм³ насыщенного раствора $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ растворено L_m молей, то концентрация ионов Ca^{2+} будет составлять $3L_m$ моль/дм³, а $[\text{PO}_4^{3-}]$ — $2L_m$ моль/дм³. В этом случае можно записать выражение для произведения растворимости

$$\text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = [3L_m]^3 [2L_m]^2 = 3^3 \cdot 2^2 \cdot L_m^{(3+2)},$$

$$\text{откуда } L_m = \sqrt[5]{\frac{3 \cdot 10^{-33}}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{2,78 \cdot 10^{-35}} = 1,23 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Для бинарных электролитов типа AgCl молярная растворимость равна:

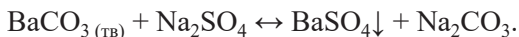
$$L_m = \sqrt{\text{ПР}}.$$

Если надо рассчитать так называемую массовую растворимость L_s (г/дм³), то она будет равна молярной растворимости, умноженной на молекулярную массу труднорастворимого соединения:

$$L_s = L_m \cdot M.$$

2.2.2. Равновесия в реакциях между осадками

Рассмотрим реакцию между труднорастворимым карбонатом бария и раствором сульфата натрия по схеме



Чтобы определить, в сторону какого труднорастворимого соединения сдвинуто равновесие, определим константу равновесия этой реакции. С учетом того, что концентрации твердых фаз постоянны,

$$K_c = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]}.$$

Умножив числитель и знаменатель на $[Ba^{2+}]$, получим

$$K_c = \frac{[CO_3^{2-}][Ba^{2+}]}{[SO_4^{2-}][Ba^{2+}]} = \frac{PP(BaCO_3)}{PP(BaSO_4)} = \frac{5,1 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^{-10}} = 46,4.$$

Константа равновесия много больше единицы. Следовательно, равновесие реакции сдвинуто вправо. Получается, что численное значение константы равновесия реакции между осадками можно определять исходя из величин их произведений растворимости.

В реакции по схеме



идет образование осадка Bi_2S_3 , поскольку

$$K_c = \frac{[Pb^{2+}]^3}{[Bi^{3+}]^2} = \frac{[Pb^{2+}]^3 [S^{2-}]^3}{[Bi^{3+}]^2 [S^{2-}]^3} = \frac{PP^3(PbS)}{PP(Bi_2S_3)} = \frac{(2,5 \cdot 10^{-27})^3}{1,0 \cdot 10^{-97}} = 1,56 \cdot 10^{17}.$$

$K_c \gg 1$, значит, равновесие сдвинуто вправо.

Аналогично в реакции по схеме



идет образование осадка $AgCl$, поскольку

$$K_c = \frac{[PO_4^{3-}][Ag^+]^3}{[Cl^-]^3 [Ag^+]^3} = \frac{PP(Ag_3PO_4)}{PP^3(AgCl)} = \frac{1,3 \cdot 10^{-20}}{(1,8 \cdot 10^{-10})^3} = 7,3 \cdot 10^9 (>> 1).$$

Произведения растворимости, возведенные в степени, равные коэффициентам, с которыми формулы осадков входят в уравнения реакции, называются *приведенными величинами произведения растворимости*, в примерах это $PP^3(PbS)$ и $PP^3(AgCl)$. Выходит, что направление реакции определяется приведенными величинами произведения растворимости. Равновесие сдвигается в сторону образования осадка с меньшей величиной приведенного PP .

По величине PP осадки располагают в определенные ряды (ряд гидроксидов, карбонатов, сульфидов, фосфатов, хроматов и т. д.). В соответствии с *правилом рядов* каждый член ряда, взятый в виде осадка, при действии на любой последующий член ряда, взятый

в виде раствора соли, выделяет из него соответствующий осадок, сам переходя в раствор.

Например, сульфид никеля более растворим, чем сульфид меди, для них $PP(NiS) = 3 \cdot 10^{-21}$ и $PP(CuS) = 3,2 \cdot 10^{-38}$, и в этом случае имеет место реакция по уравнению



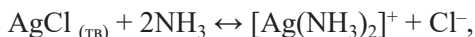
2.2.3. Комплексообразование и растворимость

Для растворения осадков, не растворимых в воде, кислотах и щелочах, часто используют комплексообразование.

Реакции с участием комплексного иона и осадка идут в сторону меньшей *приведенной величины константы устойчивости* комплексного иона или произведения растворимости.

Однако необходимо учитывать, что значительное увеличение концентрации лиганда может изменить ход реакции.

Например, для участников реакции по уравнению



$$PP(AgCl) = [Ag^+] [Cl^-] = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

константа устойчивости комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ составляет:

$$\beta = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1,5 \cdot 10^7,$$

откуда $[Ag(NH_3)_2^+] = \beta [Ag^+] [NH_3]^2.$

В этом случае константа равновесия реакции

$$K_c = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = \frac{\beta [Ag^+][NH_3]^2 [Cl^-]}{[NH_3]^2} = \beta PP(AgCl),$$

$$K_c = 1,5 \cdot 10^7 \cdot 1,78 \cdot 10^{-10} = 2,67 \cdot 10^{-3}.$$

Получили, что $K_c < 1$, следовательно, труднорастворимый $AgCl$ не должен растворяться в аммиаке. Однако при добавлении

избыточного количества аммиака можно понизить концентрацию ионов серебра в растворе до значений, меньших равновесной концентрации ионов серебра в насыщенном растворе. Так, в присутствии избытка аммиака (0,1 моль/дм³) концентрация ионов серебра в растворе в соответствии с уравнением диссоциации



будет равна:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{\beta[\text{NH}_3]^2} = \frac{0,1}{1,5 \cdot 10^7 \cdot (2 \cdot 0,1)^2} = 1,67 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3,$$

т. е. меньше равновесной концентрации, соответствующей насыщенному раствору и составляющей

$$L_m = \sqrt{\text{ПР}(\text{AgCl})} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

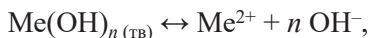
В этих условиях равновесие реакции по схеме



сдвинется вправо, в сторону образования свободных ионов серебра, и осадок AgCl будет продолжать растворяться. Для растворения 0,1 моль AgCl в одном литре потребуется создать концентрацию аммиака 2,6 моль/дм³.

2.2.4. Растворимость гидроксидов металлов в воде

Для определения растворимости гидроксидов металлов следует рассматривать два равновесия. Первое равновесие – между осадком и насыщенным раствором этого труднорастворимого соединения:



для него произведение растворимости $\text{ПР} = [\text{Me}^{2+}] [\text{OH}^-]^n$.

Второе равновесие связано с диссоциацией воды в водном растворе:



константа равновесия для него: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$.

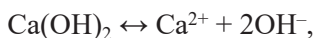
Если гидроксид металла достаточно растворим, то $[\text{OH}^-] \gg \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$, и в растворе доминирует первое равновесие. Растворимость гидроксида металла в этом случае определяется по вышеприведенному уравнению

$$L_m = m+n \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}}{m^m n^n}}.$$

При низкой растворимости гидроксида $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³, и в растворе доминирует второе равновесие. В этом случае растворимость определяется из уравнения

$$L_m = [\text{Me}^{m+}] = \frac{\text{ПР}}{[\text{OH}^-]^n} = \frac{\text{ПР}}{(1 \cdot 10^{-7})^n}.$$

Пр и м е р 1. Для гидроксида кальция



$$\text{ПР}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5,5 \cdot 10^{-6},$$

т. е. гидроксид достаточно растворим.

$$\text{Тогда } L_m = 1+2 \sqrt[1+2]{\frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{1^1 \cdot 2^2}} = \sqrt[3]{1,375 \cdot 10^{-6}} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Пр и м е р 2. Для гидроксида трехвалентного железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ значение произведения растворимости мало ($\text{ПР} = 4 \cdot 10^{-38}$). В данном случае в растворе доминирует второе равновесие:



$$L_m = \frac{\text{ПР}}{[\text{OH}^-]^n} = \frac{4 \cdot 10^{-38}}{(1 \cdot 10^{-7})^3} = 4,0 \cdot 10^{-17} \text{ моль/дм}^3,$$

где значение $n = 3$, так как $\text{Fe}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$.

При решении по другому уравнению получится растворимость, равная $2 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³, что не соответствует истине.

2.3. Титриметрический анализ

2.3.1. Основные понятия в титриметрии

Титриметрический метод анализа основан на точном измерении объема реагента, затраченного на реакцию с определяемым веществом.

Процесс медленного приливания раствора реагента известной концентрации (титранта) к раствору определяемого компонента называется *титрованием*.

Момент окончания титрования называется *конечной точкой титрования* (КТТ).

Момент, когда в титруемый раствор добавлено теоретически необходимое количество реагента для реакции с определяемым веществом, называется *точкой эквивалентности* (ТЭ).

КТТ и ТЭ совпадают редко, и чем больше они отличаются друг от друга, тем большая получается погрешность анализа.

Во избежание больших погрешностей определения в титриметрическом анализе применяют только такие реакции, которые протекают практически полностью, быстро и стехиометрично, т. е. без побочных реакций. Окончание реакции должно быть четко зафиксировано прямым или косвенным способом, например, визуально по изменению цвета индикатора.

В зависимости от типа используемой реакции различают несколько методов титриметрического анализа: кислотно-основное, осадительное, окислительно-восстановительное, комплексо(но)-метрическое титрование.

Во всех методах используют два типа растворов титрантов:

- растворы *первичных стандартов* (растворы с приготовленным титром);
- растворы *вторичных стандартов* (растворы с установленным титром).

К веществам, используемым для приготовления первичных стандартов, предъявляют следующие требования:

- 1) быть химически чистыми;
- 2) точно отвечать химической формуле, выражающей их состав;

- 3) не изменяться при хранении в сухом виде и в растворе;
- 4) обладать большой молекулярной массой, чтобы уменьшить погрешность при взвешивании;
- 5) обладать сравнительно легкой растворимостью.

Чистота используемого первичного стандарта должна легко проверяться простыми качественными реакциями. К первичным стандартам можно отнести: безводный карбонат натрия Na_2CO_3 , хлорид калия KCl , десятиводный тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, янтарную кислоту $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ и некоторые другие вещества.

Для приготовления раствора первичного стандарта его точно взвешенную навеску ($m_{\text{п.ст}}$) растворяют до определенного объема ($V_{\text{п.ст}}$) в мерной колбе. Молярную эквивалентную концентрацию ($C_{1/2}$, моль/дм³) такого раствора первичного стандарта рассчитывают по данным взвешивания:

$$C_{1/2 \text{ п.ст}} = \frac{m_{\text{п.ст}}}{V_{\text{п.ст}} M_{1/2 \text{ п.ст}}},$$

где $M_{1/2}$ — молярная масса эквивалента, г/моль; $1/2$ — фактор эквивалентности, обозначающий, какая доля молекулы соответствует одному эквиваленту.

Растворы вторичных стандартов готовят в больших объемах примерно требуемой концентрации, а затем ее истинное значение устанавливают по первичному стандарту титрованием его навески или определенного объема раствора исходя из закона эквивалентов:

$$C_{1/2 \text{ вт.ст}} = \frac{m_{\text{п.ст}}}{V_{\text{вт.ст}} M_{1/2 \text{ п.ст}}} \text{ или } C_{1/2 \text{ вт.ст}} = \frac{C_{1/2 \text{ п.ст}} V_{\text{п.ст}}}{V_{\text{вт.ст}}}.$$

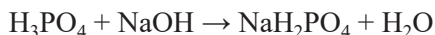
Эквивалентом называется некая реальная или условная частица вещества, которая может присоединять, высвобождать один ион водорода или каким-либо другим образом соответствовать одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в реакциях окисления-восстановления.

Моль равен количеству вещества системы, содержащей столько же реальных или условных частиц, сколько содержится атомов

в углероде ^{12}C массой 0,012 кг. Мошь вещества соответствует постоянной Авогадро $N_A = 6,02322 \cdot 10^{23}$ мошь $^{-1}$ структурных элементов (атомов, молекул, ионов, электронов и других условных частиц или их групп).

При применении понятия *мошь* следует указывать, какие реальные или условные частицы имеются в виду. Например, мошь атомов водорода, мошь молекул водорода, мошь протонов, мошь электронов и т. п. Следует помнить, что масса вещества и количество вещества — понятия не идентичные. Масса выражается в кг (г), а количество вещества — в молях. Аналогично эквивалентные молярные массы выражаются в г/мошь, а количество эквивалентов — в молях.

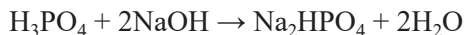
При количественных расчетах для определения молярной массы эквивалента необходимо знать, какие реальные или условные частицы вещества, участвующего в данной химической реакции, эквивалентны одному иону водорода или одному электрону. Например, в реакции по уравнению



происходит замещение одного иона водорода фосфорной кислоты, который взаимодействует с гидроксидом натрия. Эквивалентами в этом случае являются одна молекула фосфорной кислоты и одна молекула гидроксида натрия. А молярные массы эквивалентов фосфорной кислоты и гидроксида натрия будут равны их молекулярным массам:

$$M_{1/2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) \quad \text{и} \quad M_{1/2}(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}).$$

В реакции по схеме



в молекуле фосфорной кислоты происходит замещение двух ионов водорода, фактор эквивалентности для кислоты $1/2 = 1/2$, и молярная масса эквивалента фосфорной кислоты в этом случае равна:

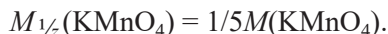
$$M_{1/2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2 M(\text{H}_3\text{PO}_4).$$

Молярная масса эквивалента гидроксида натрия остается равной молекулярной массе NaOH.

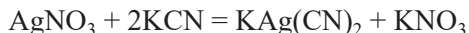
Для веществ, участвующих в реакциях окисления-восстановления, молярная масса эквивалента численно равна молекулярной массе, деленной на число электронов, участвующих в полуреакции. Например, для участников реакции по уравнению



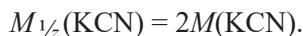
можно определить число электронов и факторы эквивалентности из соответствующих полуреакций окисления и восстановления:



Не всегда эквивалентная молярная масса соединения равна или меньше его молекулярной массы. Так, при титровании цианистого калия раствором AgNO_3 по уравнению



молярная масса эквивалента серебра равна его атомной массе, а молярная масса эквивалента цианистого калия соответствует двум молярным массам цианида калия:

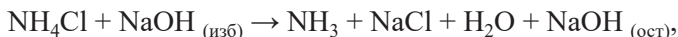


По способу проведения различают три способа титрования.

1. *Прямое титрование* — титруемое вещество и титрант (рабочий раствор) непосредственно взаимодействуют в растворе в процессе титрования. Например, титрование железа (II) раствором перманганата калия по схеме

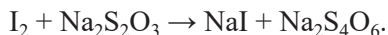
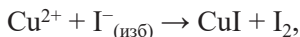


2. *Обратное титрование (титрование по остатку)* — в титруемый раствор добавляют стандартный раствор в избытке и после завершения реакции оттитровывают его неизрасходованную часть титрантом. Например,





3. *Косвенное титрование (титрование по замещению)* — в титруемый раствор добавляют раствор реагента в избытке и оттитровывают титрантом продукт реакции, образовавшийся в определенном эквивалентном количестве. Например,



Прямое титрование предпочтительнее, но если скорость прямой реакции мала, сопровождается побочными реакциями или нет подходящего индикатора для фиксирования окончания реакции, то используют два последних способа.

В основе вычисления содержания определяемого вещества в пробе лежит *закон эквивалентов*, согласно которому вещества реагируют между собой (и образуются) в строго эквивалентных отношениях. Если $C_{1/2\text{T}}$ — молярная концентрация эквивалента титранта, а V_{T} — его объем, затраченный на титрование определяемого вещества, то количество эквивалентов титранта ($v_{1/2\text{T}}$), вступившего в реакцию, равно:

$$v_{1/2\text{T}} = C_{1/2\text{T}} V_{\text{T}}.$$

Оно соответствует количеству эквивалентов определяемого вещества, масса которого ($m_{\text{ОВ}}$) будет равна:

$$m_{\text{ОВ}} = C_{1/2\text{T}} V_{\text{T}} M_{1/2\text{ОВ}}$$

(мг, если объем рабочего раствора взять в см^3 , и г, если объем — в дм^3).

В случае, если титруется доля от общего объема анализируемого раствора, полученный результат умножают на отношение $V_{\text{к}}/V_{\text{пип}}$, где $V_{\text{к}}$ — объем колбы с анализируемым раствором, см^3 ; $V_{\text{пип}}$ — объем части анализируемого раствора (аликвота), отобранный для титрования пипеткой, см^3 .

Последнее уравнение справедливо при прямом титровании и титровании по замещению.

При титровании по остатку используется два рабочих раствора. Первый реагирует с определяемым веществом, второй оттитровывает остаток первого. Расчетная формула в этом случае:

$$m_{\text{ОВ}} = (C_{1/2 T_1} V_{T_1} - C_{1/2 T_2} V_{T_2}) M_{1/2 \text{ОВ}}.$$

Во всех способах титрования массовая доля определяемого вещества ($\omega_{\text{ОВ}}$, %) в пробе рассчитывается как

$$\omega_{\text{ОВ}} = \frac{m_{\text{ОВ}} \cdot 100}{m_{\text{нав}}},$$

где $m_{\text{нав}}$ — масса навески пробы, взятой для анализа, г.

При массовых анализах вместо молярной концентрации эквивалента титранта в расчетах часто используют *титр рабочего раствора по определяемому веществу* ($T_{\text{PP/ОВ}}$, г/см³), который равен массе ОВ (г), соответствующей 1 см³ титранта.

$$T_{\text{PP/ОВ}} = \frac{m_{\text{ОВ}} \cdot 10^3}{V_{\text{PP}}} \quad \text{или} \quad T_{\text{PP/ОВ}} = C_{1/2 \text{PP}} \cdot M_{1/2 \text{ОВ}} \cdot 10^{-3}.$$

Следует отличать титр рабочего раствора по определяемому веществу ($T_{\text{PP/ОВ}}$) от *простого титра раствора* (T , г/см³), который соответствует массе растворенного вещества в 1 см³ раствора:

$$T_x = \frac{m_x \cdot 10^{-3}}{V_x} \quad \text{или} \quad T_x = C_x M_x \cdot 10^{-3}.$$

П р и м е ч а н и е. Для выражения концентрации стандартного раствора часто используют термин *нормальная концентрация* (N , н.). Концентрация 1 н. раствора соответствует молярной концентрации эквивалента, равной 1 моль/дм³, т. е. $N = C_{1/2}$.

П р и м е р 1. Рассчитайте, сколько граммов карбоната натрия следует взять для приготовления:

а) 500 см³ раствора первичного стандарта Na₂CO₃ с молярной концентрацией эквивалента $C_{1/2} = 0,100$ моль/дм³ (при его титровании до угольной кислоты);

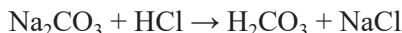
б) 500 см³ раствора Na₂CO₃ с титром по HCl, равным 0,00365 г/см³.

Решение:

1. При титровании карбоната натрия до угольной кислоты в молекулу придет два протона, следовательно, фактор эквивалентности $1/2(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$.

$$m_{\text{нав}} = C_{1/2}(\text{Na}_2\text{CO}_3) V_p \cdot 1/2 M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1 \cdot 0,5 \cdot 1/2 \cdot 106 = 2,6500 \text{ г.}$$

2. В реакции карбоната натрия с соляной кислотой по уравнению



факторы эквивалентности участников реакции равны соответственно $1/2$ и 1.

$$T_{\text{pp/ob}} = C_{1/2}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{HCl}) \cdot 10^{-3} = 0,00365 \text{ г/см}^3.$$

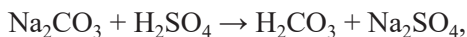
Следовательно,

$$C_{1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3} = \frac{T_{\text{pp/ob}} \cdot 10^3}{M(\text{HCl})} = \frac{0,00365 \cdot 10^3}{36,5} = 0,100 \text{ моль/дм}^3,$$

$$m_{\text{нав}} = 0,100 \cdot 0,500 \cdot 1/2 \cdot 106 = 2,6500 \text{ г.}$$

Пр и м е р 2. Навеска соды массой 1,100 г, содержащая примесь NaCl, была растворена в воде и оттитрована раствором H_2SO_4 (до угольной кислоты). На титрование израсходовано 35,0 см³ раствора H_2SO_4 с $C_{1/2} = 0,5$ моль/дм³. Следует определить массовую долю Na_2CO_3 в образце.

Решение. Прямое титрование проходит по уравнению

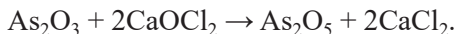


$$\begin{aligned} \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{C_{1/2 \text{ T}} V_{\text{T}} M_{1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3} \cdot 100}{m_{\text{нав}}} = \\ &= \frac{0,5 \cdot 35,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1/2 \cdot 106 \cdot 100}{1,100} = 84,32 \%. \end{aligned}$$

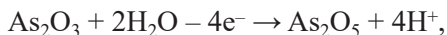
Пр и м е р 3. При анализе пробы хлорной извести CaOCl_2 навеска массой 3,500 г была растерта с водой и разбавлена до 250 см³.

На титрование аликвоты 25,0 см³ этого раствора пошло 36,5 см³ раствора As₂O₃ концентрации 0,025 моль/дм³. Следует определить процентное содержание активного хлора в пробе хлорной извести.

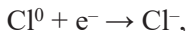
Решение. Прямое титрование проходит по уравнению



Это ОВР, фактор эквивалентности участников реакции рассчитываем по числу электронов в соответствующих полуреакциях.



следовательно, $1/z = 1/4$, и $C_{1/z}(\text{As}_2\text{O}_3) = 4 \cdot 0,0254 = 0,100$ моль/дм³.



следовательно, $1/z = 1$, и $M_{1/z}(\text{Cl}) = M(\text{Cl}) = 35,5$ г/моль.

$$\omega(\text{Cl}) = \frac{C_{1/z \text{ As}_2\text{O}_3} V_{\text{T}} M_{\text{Cl}} \cdot 100}{m_{\text{нав}}} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{инп}}},$$

$$\omega(\text{Cl}) = \frac{0,100 \cdot 36,5 \cdot 10^{-3} \cdot 35,5 \cdot 100 \cdot 250}{3,50 \cdot 25} = 37,02 \, \%.$$

Пр и м е р 4. При пропускании через 50,0 см³ раствора Ba(OH)₂ концентрации 0,0117 н. трех литров городского воздуха образовался BaCO₃. На титрование избытка Ba(OH)₂ в присутствии фенолфталеина потребовалось 23,6 см³ раствора HCl концентрации 0,0108 н. Следует рассчитать содержание CO₂ в воздухе в объемных процентах, если плотность CO₂ составляет 1,980 г/дм³.

Решение. Это задача на титрование по остатку:



$$m(\text{CO}_2) = (C_{1/z \text{ T1}} V_{\text{T1}} - C_{\text{T2}} V_{\text{T2}}) M_{1/z}(\text{CO}_2).$$

Титрант 1 — это $\text{Ba}(\text{OH})_2$, для него $1/z = 1/2$, титрант 2 — это HCl , для него $1/z = 1$. Концентрации по условию задачи даны нормальные, т. е. молярные эквивалентные.

Определяемое вещество — CO_2 , для него $1/z = 1/2$, так как ему соответствует H_2CO_3 с двумя протонами. Тогда

$$m(\text{CO}_2) = (0,01166 \cdot 50 - 0,0108 \cdot 23,6) \cdot 1/2 \cdot 44 = 7,22 \text{ мг},$$

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{m_{\text{CO}_2} \cdot 100}{\rho(\text{CO}_2) V_{\text{возд}} \cdot 10^3} = \frac{7,22 \cdot 100}{1,98 \cdot 3 \cdot 10^3} = 0,12 \text{ \%}.$$

2.3.2. Кислотно-основное титрование

С помощью кислотно-основного титрования (КОТ) определяют вещества, обладающие кислотными или основными свойствами. В качестве титрантов в КОТ применяют растворы *сильных кислот и сильных оснований*. Методика определения сводится в основном к приготовлению раствора титранта, установлению его концентрации и, наконец, определению содержания кислоты или основания в пробе путем ее титрования стандартизованным раствором титранта. Конечную точку титрования фиксируют по изменению окраски индикатора или рН-метром.

2.3.2.1. Равновесия в кислотно-основных реакциях

Согласно теории кислот и оснований, предложенной Бренстедом — Лоури, *кислоты* — это соединения, способные отдавать протоны, а *основания* — соединения или ионы, способные присоединять протоны. Теряя протон, кислота превращается в сопряженное ей основание. В этом случае образуется *сопряженная пара кислота/основание*, которую можно представить в виде



Протоны так же, как и электроны, не существуют в растворе в свободном состоянии, поэтому кислота диссоциирует с выделением протона только при наличии основания, способного принять

этот протон. Общее уравнение реакции взаимодействия кислоты с основанием можно представить в следующем виде:



Существование двух сопряженных кислотно-основных пар составляет сущность кислотно-основного равновесия.

При количественном анализе, чтобы получить приемлемые результаты, равновесие реакции должно быть максимально сдвинуто в правую сторону, когда продукты реакции составляют не менее 99,9 % от количества исходных веществ.

В этом случае величина минимально необходимой константы равновесия для реакции по схеме



составит:

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{99,9 \cdot 99,9}{0,1 \cdot 0,1} = 10^6,$$

а для реакции по схеме в более общем виде



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{99,9^c \cdot 99,9^d}{0,1^a \cdot 0,1^b} = 10^{2c+2d-a-b}.$$

Образующиеся в результате реакции новая кислота и новое основание будут более слабыми, чем исходные. Силы кислоты и основания определяются степенью их диссоциации.

Диссоциация кислот и оснований в каком-либо растворителе возможна, если этот растворитель проявляет соответственно основные или кислотные свойства. Многие растворители, в частности вода, метиловый и этиловый спирты, ледяная уксусная кислота, этилендиамин, являются *амфипротными*, т. е. проявляют свойства и кислоты и основания. Сами амфипротные растворители ионизированы в незначительной степени.

Степень ионизации растворителя характеризуют *константой автопротолиза*, которая определяется как произведение активностей (концентраций) катиона и аниона. Так, для воды при 25 °C

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Константу K_w называют также *ионным произведением воды*.

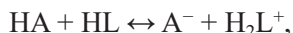
Кислотность водного раствора характеризуют величиной рН, которая определяется как отрицательный логарифм активности (концентрации) ионов водорода, т. е.

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+],$$

соответственно

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

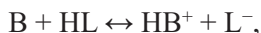
При растворении в амфипротном растворителе НЛ диссоциация кислоты НА фактически представляет собой взаимодействие ее с растворителем, проявляющим основные свойства:



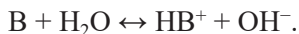
для воды:



Аналогично при растворении основания имеем



для воды:



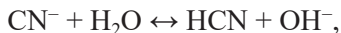
Таким образом, при взаимодействии водных растворов кислот и оснований фактически происходит кислотно-основная реакция между ионами *гидроксония* (H_3O^+) и гидроксила (OH^-), образующимися в результате взаимодействия кислоты и основания с растворителем.

Следует заметить, что в водном растворе ион H_3O^+ будет самой сильной кислотой, а H_2O — самой слабой кислотой ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-16}$), ион OH^- — самым сильным основанием, а H_2O — самым слабым основанием.

Для всех сопряженных кислотно-основных пар справедливо соотношение $K_a K_b = K_w$, где K_a и K_b — константы кислотности кислоты и основности сопряженного ей основания соответственно.

На основании этого уравнения легко определить константу диссоциации в сопряженной паре, если вторая известна. Например,

следует определить K_b цианида натрия, если константа диссоциации синильной кислоты $K_a = 2,1 \cdot 10^{-9}$.



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{2,1 \cdot 10^{-9}} = 4,8 \cdot 10^{-6}.$$

2.3.2.2. Вычисление *pH* растворов электролитов

pH растворов сильных кислот и оснований

К сильным кислотам относят хлористоводородную, бромистоводородную, йодистоводородную, азотную, хлорную, серную (разб.) кислоты, органические сульфокислоты — RSO_3H . В разбавленных водных растворах эти кислоты ионизированы на 100 %, так что равновесная концентрация кислоты $[\text{HA}] = 0$ моль/дм³.

Общая концентрация ионов водорода определяется ионами, полученными при ионизации кислоты, и водородными ионами, полученными в результате диссоциации воды. Количество последних равно количеству ионов гидроксидов. Но если концентрация кислоты превышает 10^{-6} моль/дм³, то количеством ионов водорода, полученным от диссоциации воды, можно пренебречь, так как погрешность не превысит 1 %. Следовательно, для сильных кислот концентрация ионов водорода равна аналитической концентрации кислоты и

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{к}}.$$

В случае сильных оснований, к которым относят гидроксиды щелочных, щелочноземельных металлов и гидроксиды четвертичного аммониевого основания:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{осн}},$$

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{осн}},$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

pH растворов слабых кислот и оснований

Слабые кислоты и основания ионизированы частично:



Равновесная концентрация кислоты $[\text{HA}]$ равна ее аналитической концентрации за вычетом ионов водорода, появившихся в результате ионизации кислоты. Некоторая часть ионов водорода появилась в растворе в результате диссоциации воды, но их количество незначительно и его можно не учитывать. Тогда

$$[\text{HA}] = C_{\kappa} - [\text{H}^+],$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{C_{\kappa} - [\text{H}^+]}$$

Поскольку $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, то

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\kappa} - [\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 + K_a [\text{H}^+] - K_a C_{\kappa} = 0.$$

На базе этого уравнения возможны три варианта расчета концентрации водородных ионов.

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_a}{2}\right)^2 + K_a C_{\kappa}},$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a (C_{\kappa} - [\text{H}^+])}.$$

При условии, что константа ионизации кислоты много меньше ее концентрации, третий вариант вычисления:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_{\kappa}} \quad \text{и} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg C_{\kappa}.$$

Для раствора слабого основания аналогично получаем

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_{\text{осн}}},$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}},$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}}.$$

рН растворов многоосновных слабых кислот

Многоосновные слабые кислоты ионизируются ступенчато. Так, для угольной кислоты имеем:



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7}, \quad \text{p}K_{a1} = 6,35;$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}, \quad \text{p}K_{a2} = 10,32.$$

Вторая константа в 10^4 раз меньше первой, влияние второй ступени ионизации на концентрацию водородных ионов не существенно, поэтому при вычислении рН в расчет принимают лишь первую константу ионизации. Это правило применяется всегда, если константы различаются по величине в сотни и более раз.

Пример 1. Для малоновой кислоты $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ константы ионизации $K_{a1} = 4,2 \cdot 10^{-2}$ и $K_{a2} = 2,1 \cdot 10^{-6}$. Следует вычислить рН ее раствора концентрации 0,15 моль/дм³.

Решение. Константы кислотности отличаются на 4 порядка, поэтому учитываем только первую ступень ионизации. Константа K_{a1} не в сильной степени отличается от концентрации, поэтому вычисление концентрации ионов водорода проводим по первому уравнению:

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_{a1}}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_{a1}}{2}\right)^2 + K_{a1}C_{\text{к}}},$$

$$[\text{H}^+] = -\frac{4,2 \cdot 10^{-2}}{2} + \sqrt{\left(\frac{4,2 \cdot 10^{-2}}{2}\right)^2 + 4,2 \cdot 10^{-2} \cdot 0,15} = 1,38 \cdot 10^{-2},$$

$$\text{pH} = 1,68.$$

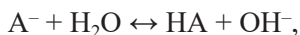
Пример 2. Вычислите pH раствора угольной кислоты концентрации $0,01 \text{ моль/дм}^3$, если $\text{p}K_{a1} = 6,35$ и $\text{p}K_{a2} = 10,32$.

Решение. Поскольку константы отличаются на 4 порядка и концентрация намного больше K_{a1} , для вычисления pH в данном случае справедливо третье уравнение:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a1} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ты}} = \frac{1}{2} 6,35 - \frac{1}{2} \lg 0,01 = 4,25.$$

pH растворов солей слабых кислот и сильных оснований

Большинство солей являются сильными электролитами и в растворе ионизированы полностью, при этом для солей типа КА $[\text{K}^+] = [\text{A}^-] = C_{\text{соли}}$. Анион соли слабой кислоты частично связывает водородные ионы воды с образованием слабой кислоты и ионов гидроксила



$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}.$$

Так как $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$, то
$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соли}}}.$$

Для сопряженной пары, где K_a — константа ионизации сопряженной этому основанию кислоты,

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a C_{\text{соли}}}},$$

$$\text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}},$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

Раствор соли слабой кислоты и сильного основания имеет щелочную реакцию. Величина pH определяется константой ионизации кислоты и концентрацией соли.

Для соли слабого основания и сильной кислоты имеем:

$$pOH = 7 + \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}},$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

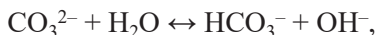
Раствор такой соли имеет кислую реакцию.

pH растворов солей многоосновных слабых кислот

При вычислении pH растворов средних солей многоосновных слабых кислот следует принимать во внимание только последнюю константу ионизации кислоты. Так, например, в растворе карбоната натрия, являющегося слабым двухкислотным основанием, имеем ионы Na^+ и CO_3^{2-} :



Анион CO_3^{2-} взаимодействует с растворителем по уравнению



константа равновесия этой реакции

$$K_b = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]},$$

она связана со второй константой ионизации угольной кислоты, поскольку CO_3^{2-} и HCO_3^- представляют сопряженную пару по второй ступени диссоциации угольной кислоты. В этом случае

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{a2} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

pH растворов кислых солей

Соли типа NaHA способны проявлять свойства и кислот, и оснований. В растворе имеем



Анион HA^- как кислота диссоциирует по уравнению



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}.$$

Поскольку HA^- является сопряженным основанием для кислоты H_2A , устанавливается и второе равновесие



для которого константа

$$K_b = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}}.$$

По первой реакции в растворе образуется ион гидроксония, а по второй — гидроксид. Какая из этих реакций будет преобладать, зависит от констант равновесия этих двух процессов. Если $K_{a2} > K_b$, раствор будет кислым, в противном случае — щелочным.

В растворе такой соли значение pH в известных пределах не зависит от концентрации соли, а определяется как полусумма показателей констант ионизации кислоты:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}).$$

Например, для соли NaHCO_3



Первое равновесие: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$,

$$K_{a2} = 4,8 \cdot 10^{-11}, \quad \text{p}K_{a2} = 10,32.$$

Второе равновесие: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$,

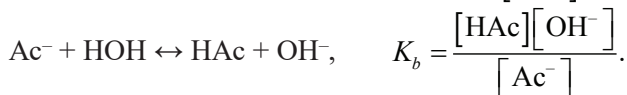
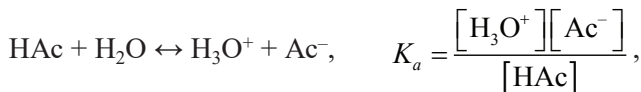
$$K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}, \quad \text{p}K_{a1} = 6,35.$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8}.$$

Поскольку $K_b > K_{a2}$, реакция среды будет щелочная. Действительно, $\text{pH} = \frac{1}{2}(6,35 + 10,32) = 8,34$.

pH буферных растворов

В растворе, содержащем сопряженную кислотно-основную пару, существуют два конкурирующих равновесия, которые и определяют, будет ли раствор кислым, щелочным или нейтральным. Так, для смеси уксусной кислоты (HAc) и ее натриевой соли (NaAc) имеем:



Под влиянием одноименного аниона соли слабая кислота снизит свою степень ионизации, ее равновесную концентрацию можно принять равной аналитической концентрации $[\text{HAc}] = C_k$. Допуская, что концентрация ионов Ac^- равна концентрации соли, т. е. $[\text{Ac}^-] = C_{\text{соли}}$, получим

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] C_{\text{соли}}}{C_k},$$

откуда
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C_k}{C_{\text{соли}}},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_k}{C_{\text{соли}}}.$$

Предположения, приводящие к данному уравнению, иногда недействительны для кислот и оснований с константами ионизации выше 10^{-3} или в случае, если общая концентрация одного или обоих компонентов сопряженной пары очень мала. Из уравнения следует, что pH раствора, содержащего заметные количества слабой кислоты и сопряженного с ней основания, не зависит от разбавления, а только от соотношения общих концентраций обоих растворенных веществ. Более того, добавление в такие смеси небольших количеств сильных кислот или сильных оснований мало изменяет концентрацию водородных ионов. Для сопряженной пары слабого основания и его соли получаем аналогичное выражение:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}},$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}.$$

Свойство некоторых растворов сохранять неизменной концентрацию водородных ионов при разбавлении, а также при добавлении к ним сильных кислот или сильных оснований называется *буферным действием*.

Растворы, обладающие буферным действием, называются *буферными растворами*. Буферным действием обладают смеси слабых кислот и их солей, слабых оснований и их солей, а также смеси кислых солей разной основности ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$) и растворы индивидуальных солей, подвергающиеся гидролизу с образованием соответствующих слабых кислот или слабых оснований.

Величина pH, при которой проявляется буферное действие, зависит от соотношения сопряженных кислоты и основания и константы ионизации слабой кислоты или основания, входящих в состав буфера.

Значения $\text{p}K_a$ кислоты, используемой в буферном растворе, должно быть по возможности близко к величине pH буферного действия.

Значение $\text{p}K_b$ основания, используемого в качестве буфера вместе с сопряженной кислотой, должно быть таким, чтобы разность $(14 - \text{p}K_b)$ была приблизительно равна pH буферного действия.

Примеры буферных растворов:

- 1) уксусно-ацетатный: ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), pH = 3,8–6,3;
- 2) аммонийно-аммиачный: ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), pH = 8,0–10,0;
- 3) фосфатный: ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$), pH = 4,8–8,0;
- 4) гидрофталат калия: ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) + NaOH, pH = 4,0–6,2;
- 5) гидрофталат калия: ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) + HCl, pH = 2,2–3,8.

Буферные растворы различают по силе оказываемого ими сопротивления изменению величины pH. Предельное количество (моль) кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1 дм³ буферного раствора, чтобы его pH изменился на единицу, называется *буферной емкостью* (π). Буферная емкость повышается с повышением

концентрации компонентов раствора. Для данной концентрации она будет наибольшей, если соотношение концентраций компонентов равно единице.

Пример 1. Вычислите буферную емкость раствора гидрофталата калия концентрации $0,05$ моль/дм³, если $K_{a1} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ и $K_{a2} = 3,9 \cdot 10^{-6}$.

Решение. Для кислых солей по уравнению Риччи находим:

$$\pi = 2,3 \cdot 2 C_{\text{соли}} \sqrt{\frac{K_{a2}}{K_{a1}}} = 2,3 \cdot 2 \cdot 0,05 \sqrt{\frac{3,9 \cdot 10^{-6}}{1,3 \cdot 10^{-3}}} = 0,012 \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 2. Вычислите буферную емкость фосфатного буферного раствора, если концентрация NaH_2PO_4 равна $0,0575$ моль/дм³, а концентрация Na_2HPO_4 – $0,0425$ моль/дм³.

Решение. По уравнению для двухкомпонентного буферного раствора

$$\pi = 2,3 \frac{C_a C_b}{C_a + C_b} = \frac{2,3 \cdot 0,0575 \cdot 0,0425}{0,0575 + 0,0425} = 0,056 \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 3. В каком соотношении следует смешать NaAc и HAc , чтобы приготовить буферный раствор с $\text{pH} = 5$?

Решение. Константа ионизации уксусной кислоты HAc :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1,75 \cdot 10^{-5},$$

так как $\text{pH} = 5$, то $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ моль/дм³.

$$\frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{10^{-5}} = 1,75.$$

2.3.2.3. Кривые КОТ

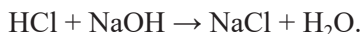
Процесс кислотно-основного титрования сопровождается изменением pH титруемого раствора. Особенно резкое изменение pH наблюдается вблизи ТЭ, что, собственно, и позволяет ее определить.

Кривая титрования представляет собой график зависимости рН от объема добавленного титранта (V_T , см³) или от степени оттитрованности ($f = \frac{(CV)_T}{(CV)_{\text{ов}}} \cdot 100$, %). Экспериментальную кривую

титрования можно получить при измерении рН в процессе титрования с помощью рН-метра — прибора, измеряющего разность потенциалов между двумя электродами, опущенными в титруемый раствор. Расчетную кривую можно построить путем вычисления рН в различных точках титрования при заданных начальных концентрациях титруемого раствора и титранта.

1. Титрование сильных кислот и оснований

Рассмотрим титрование 50,0 см³ раствора HCl концентрации 0,05 моль/дм³ раствором NaOH концентрации 0,1 моль/дм³ по уравнению



Значение рН до начала титрования определяется концентрацией HCl:

$$\text{pH} = -\lg 0,05 = 1,30.$$

После прибавления 10,0 см³ раствора NaOH часть кислоты будет оттитрована, общий объем раствора станет равным 60,0 см³, а концентрация $[\text{H}^+]$ определится из выражения

$$[\text{H}^+] = \frac{C_{\text{HCl}}^0 V_{\text{HCl}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0 V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{0,05 \cdot 50 - 0,1 \cdot 10}{60} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Следовательно, $\text{pH} = -\lg (2,5 \cdot 10^{-2}) = 1,6$.

Аналогичные расчеты можно сделать вплоть до ТЭ. Момент, когда в раствор добавлено 25,0 см³ раствора NaOH, соответствует ТЭ. В растворе нет избытка ни кислоты, ни щелочи. В нейтральной среде $\text{pH} = 7,0$.

После ТЭ рН раствора определяется избыточным количеством NaOH, добавленным в раствор. Так, при добавлении 0,1 см³

избыточного объема раствора NaOH концентрация щелочи в растворе станет равной:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}}^0 V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}}^0 V_{\text{HCl}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{0,1 \cdot 25,1 - 0,05 \cdot 50}{75,1} = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3,$$

$$\text{pOH} = -\lg (1,33 \cdot 10^{-4}) = 3,88,$$

$$\text{pH} = 14 - 3,88 = 10,12.$$

Подобные расчеты можно сделать и при других избыточных объемах титранта. Данные таких расчетов приведены в табл. 2.1. На рис. 2.1 представлены соответствующие кривые титрования.

Таблица 2.1

**Изменение pH при титровании раствора HCl
сильным основанием NaOH разной концентрации**

№ п/п	$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	Значение pH	
		$C_{\text{NaOH}} = 0,100 \text{ моль/дм}^3$	$C_{\text{NaOH}} = 0,010 \text{ моль/дм}^3$
1	0,0	1,30	2,30
2	10,0	1,60	2,60
3	20,0	2,15	3,15
4	24,0	2,87	3,87
5	24,9	3,88	4,88
6	25,0	7,00	7,00
7	25,1	10,12	9,12
8	26,0	11,12	10,12
9	30,0	11,80	10,80

Резкий скачок pH наблюдается между 5-й и 7-й точками титрования (между значениями pH, соответствующими началу и концу скачка титрования). Для первого варианта титрования

$$\Delta \text{pH} = 10,12 - 3,88 = 6,24.$$

Для второго варианта титрования

$$\Delta \text{pH} = 9,12 - 4,88 = 4,24.$$

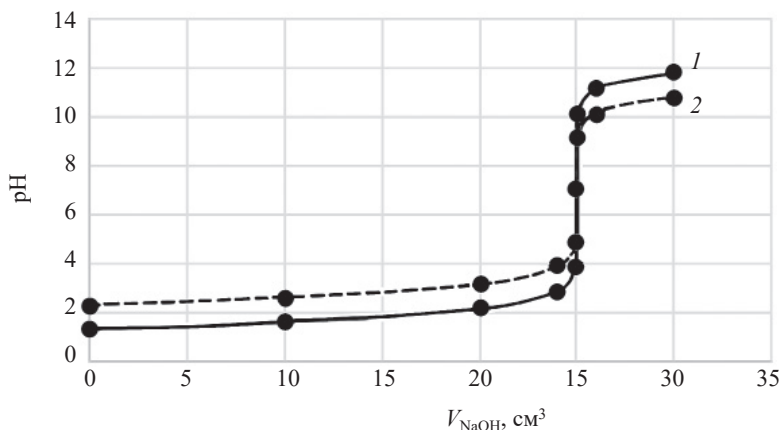


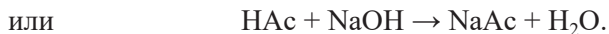
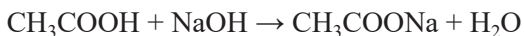
Рис. 2.1. Кривые титрования 0,050 моль/дм³ раствора HCl растворами NaOH с концентрациями 0,100 моль/дм³ (1) и 0,010 моль/дм³ (2) соответственно

Таким образом, при титровании сильных кислот скачок титрования зависит от концентрации участников титрования. С разбавлением растворов скачок титрования уменьшается.

При титровании сильных оснований сильной кислотой наблюдается аналогичная картина. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение pH. Раствор из щелочного превращается в кислый.

2. Титрование слабых кислот и оснований

Для построения кривой титрования слабой кислоты или слабого основания необходимо провести четыре типа расчетов. Рассмотрим это на примере титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия по уравнению



Константа кислотности уксусной кислоты $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$, $\text{p}K_a = 4,75$.

Пусть исходный объем кислоты $V_{\text{к}}^0 = 50,0 \text{ см}^3$, концентрация $C_{\text{к}}^0 = 0,100 \text{ моль/дм}^3$, концентрация титранта $C_{\text{NaOH}}^0 = 0,100 \text{ моль/дм}^3$. До начала титрования pH раствора слабой кислоты определяется из выражения

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к}} = \frac{1}{2} 4,76 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 2,88.$$

В процессе титрования до ТЭ имеем буферный раствор, состоящий из смеси кислоты и ее соли ($\text{HAc} + \text{NaAc}$), для которой

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{соли}}}.$$

Например, при добавлении $10,0 \text{ см}^3$ титранта имеем:

$$C_{\text{к}} = \frac{C_{\text{к}}^0 V_{\text{к}}^0 - C_{\text{NaOH}}^0 V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{0,1 \cdot 50 - 0,1 \cdot 10}{60} = \frac{4}{60} \text{ моль/дм}^3,$$

$$C_{\text{соли}} = \frac{C_{\text{NaOH}}^0 V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{0,1 \cdot 10}{60} = \frac{1}{60} \text{ моль/дм}^3,$$

$$\text{pH} = 4,75 - \lg 4 = 4,16.$$

Если оттитровано 50 % кислоты, $\text{pH} = \text{p}K_a = 4,75$.

В ТЭ вся кислота оттитрована, в растворе – только ее соль, pH которой определяется из выражения

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}},$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{4,75}{2} + \frac{1}{2} \lg \frac{0,1 \cdot 50}{100} = 8,73 (> 7).$$

За ТЭ имеем избыток сильного основания, pH такого раствора будет определяться концентрацией этого основания. Так, при добавлении в раствор избытка $0,1 \text{ см}^3$ раствора NaOH

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH изб}} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100,1} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3,$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\lg (1 \cdot 10^{-4})) = 10,0$$

В табл. 2.2 приведены данные титрования двух растворов уксусной кислоты различной концентрации. На рис. 2.2 представлены соответствующие кривые титрования.

Таблица 2.2

**Изменение pH при титровании
слабой уксусной кислоты сильным основанием NaOH**

№ п/п	$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	Значение pH	
		$C_{\text{HAc}} = C_{\text{NaOH}} = 0,100 \text{ моль/дм}^3$	$C_{\text{HAc}} = C_{\text{NaOH}} = 0,001 \text{ моль/дм}^3$
1	0,0	2,88	3,91
2	10,0	4,16	4,30
3	25,0	4,76	4,80
4	40,0	5,36	5,38
5	49,0	6,45	6,45
6	49,9	7,46	7,46
7	50,0	8,73	7,73
8	50,1	10,00	8,00
9	51,0	11,00	9,0
10	60,0	11,96	9,96

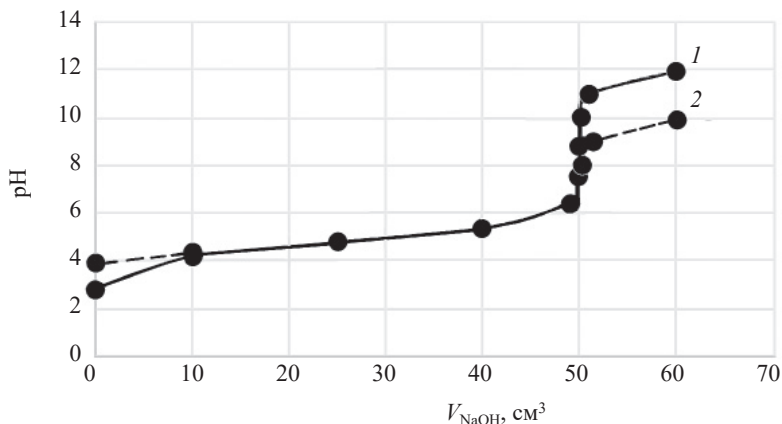


Рис. 2.2. Титрование растворов уксусной кислоты с концентрациями 0,1 моль/дм³ (1) и 0,001 моль/дм³ (2) растворами NaOH с концентрациями 0,1 моль/дм³ (1) и 0,001 моль/дм³ (2) соответственно

Согласно этим данным, скачок титрования наблюдается между 6-й и 8-й точками титрования, но он выражен менее резко, чем при титровании сильной кислоты. Величину скачка титрования в большей степени определяет константа диссоциации кислоты и концентрация титруемого раствора.

В нашем случае при титровании 0,1 моль/дм³ раствора уксусной кислоты скачок титрования $\Delta \text{pH} = 10 - 7,46 = 2,54$, а при титровании 0,001 моль/дм³ раствора кислоты $\Delta \text{pH} = 8 - 7,46 = 0,54$.

При титровании слабого основания сильной кислотой скачок титрования определяется аналогично, но поскольку продуктом нейтрализации слабого основания является соль этого основания и сильной кислоты, ТЭ будет находиться в области $\text{pH} < 7$.

3. Титрование смеси двух кислот

Если отношение констант ионизации кислот составляет 10^4 и более, то возможно их дифференцированное титрование с двумя отдельными скачками титрования и определением двух ТЭ. В первую очередь титруется более сильная кислота, дающая вблизи ТЭ первый скачок pH, а затем более слабая кислота, в ТЭ которой наблюдается второй скачок титрования.

Если константы ионизации двух кислот различаются менее чем в 10^3 , то суммарно оттитровываются обе кислоты, и в конце титрования наблюдается один скачок pH.

4. Титрование многоосновных кислот и их солей

Для двухосновных кислот и их средних солей на кривых титрования наблюдаются два перегиба, но дифференцированное титрование каждой ступени возможно, если отношение ступенчатых констант кислотности $K_1/K_2 \geq 10^4$. Титрование солей слабых кислот возможно при условии, если кислота имеет достаточно малую константу ионизации $K_a < 10^{-3}$. Например, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ как соль сравнительно сильной щавелевой кислоты ($\text{p}K_{a1} = 1,25$) кислотой титровать нельзя, а соли, подобные Na_2CO_3 или $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, хорошо титруются сильными кислотами. Рассмотрим титрование карбоната натрия. В табл. 2.3 приведены значения pH при титровании 50,0 см³ раствора Na_2CO_3

концентрации 0,100 моль/дм³ раствором HCl такой же концентрации. На рис. 2.3 приведена соответствующая кривая титрования.

Таблица 2.3

Изменение рН при титровании Na₂CO₃ раствором HCl

№ п/п	V _{HCl} , см ³	рН	№ п/п	V _{HCl} , см ³	рН
1	0,0	11,6	6	75,0	6,35
2	25,0	10,32	7	99,0	4,66
3	49,0	8,63	8	100,0	3,91
4	50,0	8,34	9	101,0	3,18
5	51,0	8,04			

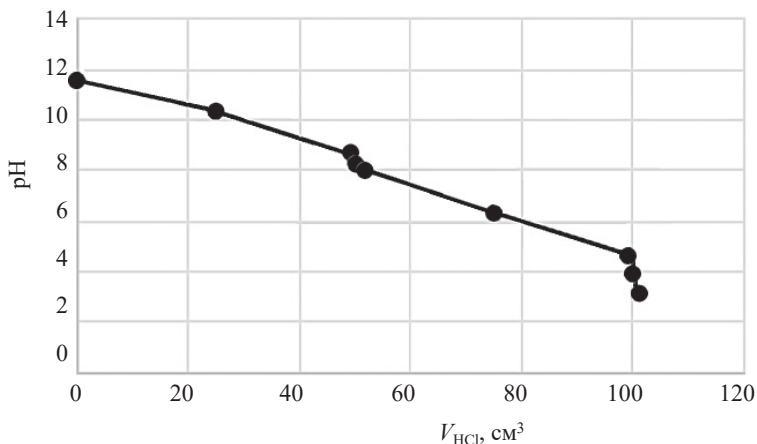
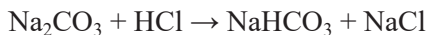


Рис. 2.3. Кривая титрования Na₂CO₃ раствором HCl

Исходный раствор Na₂CO₃ концентрации 0,100 моль/дм³ имеет рН, равный:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_{a2} + \frac{1}{2}\lg C_{\text{соли}} = 7 + \frac{1}{2}10,32 + \frac{1}{2}\lg 0,1 = 11,6.$$

При титровании карбоната натрия до гидрокарбоната по уравнению



в растворе образуется буферная смесь, в которой гидрокарбонат в сопряженной паре выполняет роль кислоты, а карбонат — основания.

В таком растворе

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} - \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}.$$

Вблизи ТЭ происходит скачок pH. В ТЭ pH определяется как

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = \frac{1}{2} (6,35 + 10,32) = 8,34.$$

При дальнейшем титровании гидрокарбонат-аниона до угольной кислоты тоже образуется буферная смесь угольной кислоты и сопряженного основания — гидрокарбоната натрия. В данном случае

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} - \lg \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{NaHCO}_3]}.$$

Во второй ТЭ имеем раствор нестойкой угольной кислоты, и $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a1} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к}}$.

Сдвиг равновесия вследствие разложения кислоты и выделения летучей двуокиси углерода способствует появлению отчетливого скачка титрования вблизи второй точки эквивалентности. Кипячение раствора перед концом титрования приводит к более резкому скачку pH.

2.3.2.4. Индикаторы в КОТ

Наиболее широко используемый прием индикации завершения реакции титрования заключается в добавлении к титруемому раствору цветных индикаторов — веществ той же химической природы, что и реагирующие вещества.

В методе КОТ применяют *кисотно-основные индикаторы* — слабые органические кислоты или основания, которые меняют свою окраску с изменением величины pH раствора.

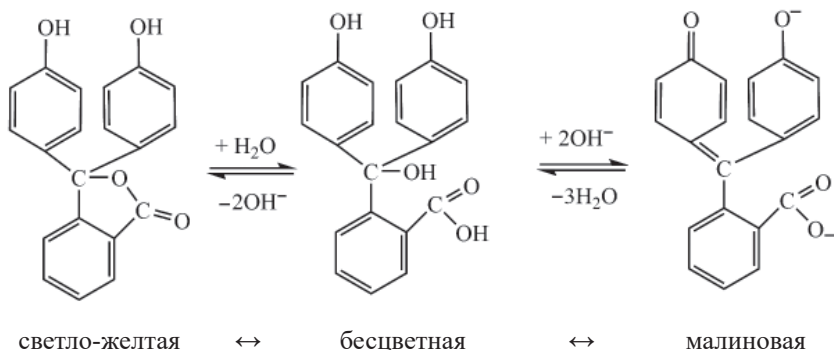
Изменение окраски происходит внутри определенного узкого интервала значений pH, зависящего только от свойств данного

индикатора. Эти свойства определяются наличием в молекуле индикатора особых атомных групп — *хромофоров*, к которым относят нитрогруппу ($-\text{N}=\text{O}$), азогруппу ($-\text{N}=\text{N}-$), карбонильную группу ($>\text{C}=\text{O}$) и другие типы соединений с ненасыщенными сопряженными двойными связями. Такие соединения обладают электронно-акцепторными свойствами. Эти свойства усиливаются при наличии в молекуле электронно-донорных групп — *ауксохромов*, к которым относят аминогруппу ($-\text{NH}_2$), гидроксигруппу ($-\text{OH}$), карбоксильную группу ($-\text{COOH}$) и др. Чем сильнее донорно-акцепторные свойства индикатора, тем более глубокой окраской он будет обладать.

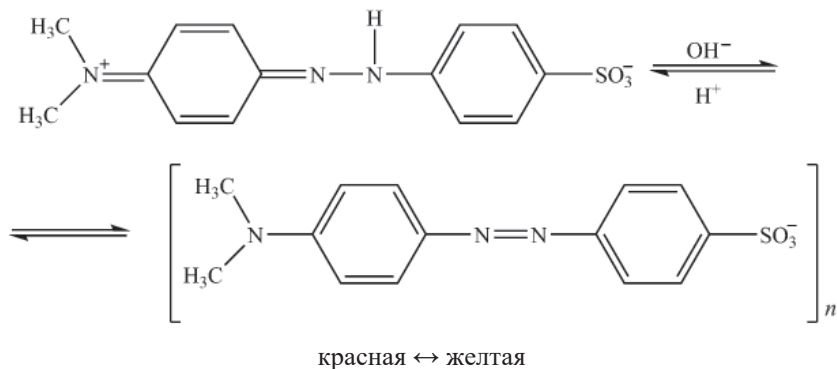
При титровании кислоты или основания индикатор действует как вторая кислота или основание. Так, при титровании кислоты индикатор, будучи более слабой кислотой, титруется после определяемой.

Индикатора добавляется в раствор очень незначительное количество, на его титрование требуется не более одной капли раствора титранта. Эта избыточная капля титранта приводит к резкому изменению pH раствора, сдвигу ионного равновесия индикатора, внутримолекулярной перегруппировке его хромофорных групп и в конечном итоге — к изменению его окраски.

Например, индикатор *фенолфталеин*, содержащий две гидроксигруппы и карбонильную группу, представляет бесцветный или слегка желтоватый порошок, плохо растворимый в воде. Применяют 0,1 %-ный раствор фенолфталеина в 50 %-ном этиловом спирте. Изменение его окраски обусловлено хиноидной перегруппировкой одного из трех ядер бензола.



Метиловый оранжевый — амфотерное соединение. Его амфотерность объясняется наличием одновременно кислотной группы $-\text{SO}_3\text{H}$ и основной аминогруппы $-\text{N}^+<$. Применяют 0,1 %-ный водный раствор этого индикатора.



Для случая слабых электролитов, например, кислот, в соответствии с равновесием



константа равновесия равна:

$$\begin{aligned}
 K_{\text{HInd}} &= \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}, \\
 \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HInd}}} &= \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]},
 \end{aligned}$$

где $[\text{HInd}]$ — концентрация кислотной формы индикатора ($C_{\text{к.ф.}}$), а $[\text{Ind}^-]$ — концентрация его щелочной формы ($C_{\text{щ.ф.}}$).

Кислотная и щелочная формы индикатора имеют разную окраску. Меняя концентрацию водородных ионов, можно изменить соотношение концентраций кислотной и основной форм и, следовательно, окраску индикатора.

Изменение окраски индикатора становится заметным, когда соотношение $\frac{C_{\text{к.ф.}}}{C_{\text{щ.ф.}}} = \frac{1}{10}$ или $\frac{1}{10}$. Область значений рН, в которой

становится видимым переходный цвет индикатора, называется его *интервалом перехода*. Интервал перехода индикатора определяется из условия

$$\Delta pH = pK_{HInd} - \lg \frac{C_{к.ф}}{C_{ш.ф}} = pK_{HInd} \pm 1.$$

В пределах интервала перехода окраски индикатора есть такое значение pH, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски. При этом значении pH заканчивают титрование с данным индикатором. Оно называется *показателем титрования индикатора* и обозначается pT. По величине pT индикаторы подразделяются на *слабые* ($pT > 7$) и *сильные* ($pT < 7$). В табл. 2.4 приведены интервалы перехода и значения pT некоторых кислотно-основных индикаторов.

Таблица 2.4

Индикаторы кислотно-основного титрования

Индикатор	Интервал перехода, ΔpH	Показатель титрования, pT	Изменение окраски индикатора в кислотных/щелочных формах
Тимоловый синий	1,2–2,8 8,0–9,6	2,0 9,0	Красная/желтая, желтая/синяя
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	4,0	Красная/желтая
Метиловый красный	4,2–6,3	5,2	Красная/желтая
Бромтимоловый синий	6,0–7,6	7,0	Желтая/синяя
Фенолфталеин	8,0–9,6	9,0	Бесцветная/красная
Тимолфталеин	9,3–10,5	10,0	Бесцветная/синяя

Основным условием для правильного выбора индикатора является близость значений pT индикатора и pH в ТЭ на кривой титрования. Несовпадение ТЭ и конечной точки титрования вызывает индикаторную ошибку. Рассмотрим несколько случаев титрования.

1. При титровании сильной кислоты сильным основанием, или наоборот, в ТЭ имеем $pH = 7$. Среди индикаторов лакмус и феноловый красный имеют $pT = 7$, но в этом случае в интервале скачка титрования укладываются pT метилового оранжевого, метилового красного, фенолфталеина и др., поэтому все указанные индикаторы пригодны для титрования сильных кислот и сильных оснований.

2. При титровании слабой кислоты в ТЭ имеем раствор соли слабой кислоты, pH которого > 7 и определяется выражением

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}},$$

следовательно, титрование слабых кислот нужно вести в присутствии слабого индикатора, у которого pT больше 7 и интервал перехода окраски лежит в интервале скачка титрования.

Титрование слабых оснований, наоборот, следует вести в присутствии сильного индикатора, у которого pT меньше 7, так как в ТЭ имеем соль слабого основания, в растворе которой

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

3. При титровании солей слабых кислот в ТЭ имеем раствор слабой кислоты, для которой

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к}},$$

следовательно, титрование необходимо проводить в присутствии сильного индикатора с $pT < 7$.

4. При титровании солей слабых оснований в ТЭ имеем раствор слабого основания, для которого

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}},$$

титрование таких солей проводят в присутствии индикатора с $pT > 7$.

При выборе индикатора следует иметь в виду, что изменение окраски индикатора может произойти вследствие того, что одна из его форм (кислая или щелочная) может сорбироваться на поверхности крупнодисперсных частиц или коллоидов, если они имеются в растворе.

Пример. К буферному водному раствору с неизвестным pH добавили индикатор метиловый красный ($K_a = 7,9 \cdot 10^{-6}$).

Спектрофотометрически определили, что отношение основной формы индикатора к кислотной в этом растворе составляет 3 : 1. Следует рассчитать pH этого раствора.

Решение. Для индикатора $\text{HInd} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$,

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 7,9 \cdot 10^{-6},$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{7,9 \cdot 10^{-6} \cdot 1}{3} = 2,63 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3,$$

$$\text{pH} = -\lg (2,63 \cdot 10^{-6}) = 5,58.$$

2.3.3. Окислительно-восстановительное титрование

Методы титриметрии, основанные на окислительно-восстановительных (О-В) реакциях, наиболее многочисленны и разнообразны по сравнению с методами, основанными на реакциях протолитического взаимодействия, осаждения или комплексообразования.

Подобно реакциям протолиза, сопровождающимся переходом протонов от одного участника реакции к другому и образованием сопряженных пар кислота/основание, в О-В (или редокс-)реакциях наблюдается переход электронов от восстановителя к окислителю и образование *сопряженных редокс-пар*.

Но если при протолизе одним из участников реакции может быть вода, способная, как амфипротный растворитель, и принимать, и отдавать протоны, то процессы, связанные с окислением или восстановлением воды, сильно заторможены и могут идти с заметной скоростью лишь при наличии катализаторов.

Следовательно, для протекания О-В реакции в растворе необходимо наличие одновременно и акцептора, и донора электронов, т. е. окислителя, способного принимать электроны, и восстановителя, способного их отдавать.

Эти два одновременно идущие процесса можно выразить через две соответствующие полуреакции *сопряженных редокс-пар*:

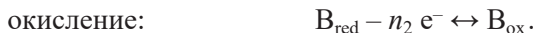


Схема суммарной реакции



где A_{ox} и A_{red} — окисленная и восстановленная формы окислителя А; B_{ox} и B_{red} — окисленная и восстановленная формы восстановителя В; n_1 и n_2 — число электронов, участвующих в полуреакциях.

2.3.3.1. Равновесия в редокс-системах

Степень или мера О-В взаимодействия окисленных и восстановленных форм присутствующих в растворе сопряженных редокс-пар определяется разностью их электрохимических потенциалов. При произвольно протекающей реакции эта разность соответствует убыли свободной энергии Гиббса (ΔG), численно равной совершаемой при этом электрической работе.

Электрическая работа (измеряется в вольт-кулонах, В · Кл) пропорциональна разности электрических потенциалов взаимодействующих между собой заряженных частиц и количеству электричества, которое требуется для окисления или восстановления одного моль-эквивалента вещества при одноэлектронном переходе (числу Фарадея — F).

Для сопряженной редокс-пары разность электрических потенциалов (φ) окисленной и восстановленной форм выражается через электродный потенциал этой редокс-пары ($E_{\text{ox/red}}$):

$$\varphi_{\text{ox}} - \varphi_{\text{red}} = E_{\text{ox/red}}.$$

Таким образом, для системы окислителя можно записать

$$\mu_{A \text{ ox}} - \mu_{A \text{ red}} = -\Delta G = n_1 F E_{A \text{ ox/A red}},$$

где $\mu_{A \text{ ox}}$ и $\mu_{A \text{ red}}$ — электрохимические потенциалы окисленной и восстановленной форм окислителя А; $E_{A \text{ ox/A red}}$ — электродный потенциал этой пары.

Связь электрохимического потенциала иона с его активностью в растворе выражается уравнением Льюиса. В данном случае

$$\mu_{A \text{ ox}} = \mu_{A \text{ ox}}^0 + R T \ln a_{A \text{ ox}},$$

$$\mu_{A \text{ red}} = \mu_{A \text{ red}}^0 + R T \ln a_{A \text{ red}},$$

где $a_{A_{ox}}$ и $a_{A_{red}}$ — активности окисленной и восстановленной форм окислителя А; $\mu^0_{A_{ox}}$ и $\mu^0_{A_{red}}$ — стандартные электрохимические потенциалы соответствующих форм при активностях, равных единице; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

С учетом этих выражений для системы окислителя

$$\mu^0_{A_{ox}} - \mu^0_{A_{red}} + RT \ln a_{A_{ox}} - RT \ln a_{A_{red}} = n_1 F E_{A_{ox}/A_{red}},$$

и далее

$$E_{A_{ox}/A_{red}} = \frac{\mu^0_{A_{ox}} - \mu^0_{A_{red}}}{n_1 F} + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_{A_{ox}}}{a_{A_{red}}}.$$

Однако поскольку

$$\mu^0_{A_{ox}} - \mu^0_{A_{red}} = -\Delta G^0 = n_1 F E^0_{A_{ox}/A_{red}},$$

получаем

$$E_{A_{ox}/A_{red}} = E^0_{A_{ox}/A_{red}} + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_{A_{ox}}}{a_{A_{red}}}.$$

Это уравнение называется *уравнением Нернста*. В нем первый член правой части является *стандартным потенциалом* данной О-В системы, т. е. потенциалом, значение которого определяется при активностях окисленной и восстановленной форм, равных единице, или их отношению, равному единице.

При подстановке соответствующих значений R , T и F и переходе к десятичному логарифму для 25 °С уравнение приобретает вид

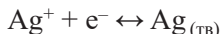
$$E_{A_{ox}/A_{red}} = E^0_{A_{ox}/A_{red}} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{a_{A_{ox}}}{a_{A_{red}}}.$$

Аналогично для системы восстановителя

$$E_{B_{ox}/B_{red}} = E^0_{B_{ox}/B_{red}} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{a_{B_{ox}}}{a_{B_{red}}}.$$

Следует отметить, что электродный потенциал, записанный в вышеприведенной форме, относится исключительно к полуреакциям, записанным в форме восстановления.

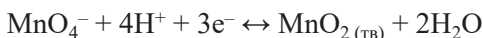
Если в полуреакции одна из сопряженных форм редокс-пары представляет собой твердую фазу, то величина электродного потенциала будет определяться активностью второй сопряженной формы, находящейся в растворе. Так, в полуреакции



активность $\text{Ag}_{(\text{ТВ})}$ есть величина постоянная, учитываемая величиной стандартного потенциала, поэтому

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Для полуреакции



растворителем является вода, ее активность принимают равной единице, и постоянная $a(\text{MnO}_{2(\text{ТВ})})$ также учитывается величиной стандартного потенциала. Тогда

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{MnO}_2} = E^{0'} + \frac{0,059}{3} \lg a_{\text{MnO}_4^-} + \frac{4 \cdot 0,059}{3} \lg a_{\text{H}^+},$$

где
$$E^{0'} = E^0 - \frac{0,059}{3} \lg a_{\text{MnO}_2}.$$

Для каждой полуреакции характерно только одно значение стандартного потенциала, нередко определяемого теоретически из расчета термодинамических величин.

В аналитических целях более ценными являются реальные потенциалы, величины которых можно определить экспериментальным путем.

Исходя из того, что $a_i = f_i C_i$, где f_i — коэффициент активности, а C_i — равновесная аналитическая концентрация иона, при подстановлении этих величин в уравнение Нернста получим

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{i \text{ ox}} C_{i \text{ ox}}}{f_{i \text{ red}} C_{i \text{ red}}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{i \text{ ox}}}{f_{i \text{ red}}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{i \text{ ox}}}{C_{i \text{ red}}}.$$

В реально существующей системе коэффициенты активности хотя и не известны, но вполне определены, поэтому второе слагаемое, отражающее вклад коэффициентов активности в изменение

величины потенциала, можно объединить со стандартным потенциалом E^0 и получить выражение

$$E = E^{0'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{i \text{ ox}}}{C_{i \text{ red}}},$$

в этом выражении

$$E^{0'} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{i \text{ ox}}}{f_{i \text{ red}}},$$

это *реальный* (или *формальный*) потенциал полуреакции при концентрациях окисленной и восстановленной форм, равных единице, или при их соотношении, равном единице.

В отличие от стандартного электродного потенциала реальный потенциал зависит от ионной силы раствора, поскольку коэффициенты активности являются ее функцией. Знание реальных потенциалов позволяет в ряде случаев более правильно оценить возможность протекания окислительно-восстановительной реакции, если в расчет принимаются не активности, а концентрации реагирующих веществ.

О-В (электродный) потенциал сопряженной редокс-пары определяет ее возможность проявлять свои окислительные или восстановительные свойства. Чем выше значение потенциала, тем сильнее проявляются окислительные свойства этой редокс-пары, и наоборот, чем ниже значение потенциала, тем сильнее проявляются восстановительные свойства сопряженной редокс-пары.

Величина разности потенциалов окислителя и восстановителя количественно характеризует возможность протекания данной О-В реакции. При этом реакция будет протекать до тех пор, пока О-В потенциалы реагирующих веществ не сравняются. Так, в условиях равновесия для реакции по схеме



существует равенство

$$E_{A_{\text{ox}}/A_{\text{red}}} = E_{B_{\text{ox}}/B_{\text{red}}},$$

и соответственно

$$E_{A_{\text{ox}}/A_{\text{red}}}^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{a_{A_{\text{ox}}}}{a_{A_{\text{red}}}} = E_{B_{\text{ox}}/B_{\text{red}}}^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{a_{B_{\text{ox}}}}{a_{B_{\text{red}}}}.$$

Обобщив предлогарифмический коэффициент и объединив выражения под логарифмом, получим

$$\lg \frac{a_{A_{\text{red}}}^{n_1} a_{B_{\text{ox}}}^{n_2}}{a_{A_{\text{ox}}}^{n_1} a_{B_{\text{red}}}^{n_2}} = \frac{n(E_{A_{\text{ox}}/A_{\text{red}}}^0 - E_{B_{\text{ox}}/B_{\text{red}}}^0)}{0,059},$$

где n — суммарное число электронов в О-В реакции ($n = \text{НОК}$ — наименьшее общее кратное между n_1 и n_2 , часто равное их произведению).

Отношение активностей под логарифмом представляет собой константу равновесия реакции, а выражение в скобках — разность стандартных потенциалов окислителя и восстановителя, которую можно обозначить как $(E_A^0 - E_B^0)$. Следовательно,

$$\lg K_{\text{r/d}} = \frac{n(E_A^0 - E_B^0)}{0,059} \quad \text{и} \quad K_{\text{r/d}} = 10^{\frac{n(E_A^0 - E_B^0)}{0,059}}.$$

Последнее уравнение позволяет определить константу равновесия по стандартным потенциалам окислителя и восстановителя.

Поскольку для аналитических целей используются реакции, которые, как правило, идут не менее чем на 99,9 %, то константа равновесия такой реакции не должна быть меньше, чем $10^{3(n_1+n_2)}$. Действительно, если после завершения реакции продуктов реакции будет 99,9 %, а исходных веществ — 0,1 %, то

$$K = \frac{99,9^{n_2} \cdot 99,9^{n_1}}{0,1^{n_2} \cdot 0,1^{n_1}} = 10^{3n_1} \cdot 10^{3n_2} = 10^{3(n_1+n_2)}.$$

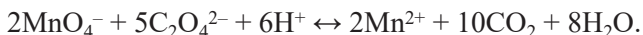
Необходимая минимальная разность потенциалов зависит от суммарного числа электронов n , принимающих участие в реакции. В случае одноэлектронного перехода, когда $n_1 = n_2 = 1$,

$$E_A^0 - E_B^0 = \frac{3(n_1 + n_2) \cdot 0,059}{n} = \frac{3(1+1) \cdot 0,059}{1} = 0,354 \text{ В}.$$

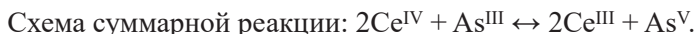
Обеспечение требуемой разности потенциалов предполагает лишь возможность протекания реакции, в данном случае на 99,9 %, но не дает ответа о скорости ее протекания.

При выборе компонентов для окислительно-восстановительного титрования (ОВТ) необходимо иметь в виду, что во многих случаях

редокс-реакции протекают медленно и необратимо. В первую очередь это относится к реакциям между сложными ионами металлов и неметаллов, которые сопровождаются структурными изменениями. Например, реакция окисления оксалат-иона перманганатом по уравнению



Часто идут медленно и реакции между металлами, в которых количество электронов, отдаваемое одним ионом и принимаемое другим, различно. В этом случае реакция многостадийная, она не может протекать только в одну бимолекулярную стадию. Например, реакция между церием и мышьяком протекает медленно и идет в две стадии:



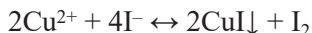
Напротив, скорость реакции между катионами и анионами обычно велика. Так, реакция по уравнению



идет быстро, несмотря на различное количество электронов, принимаемых перманганатом и отдаваемых ионом железа (II).

Перечислим факторы, влияющие на величину О-В потенциала и равновесие реакции.

Осаждение. Если О-В реакция сопровождается образованием твердой фазы с участием компонентов редокс-системы, то это сказывается на величине потенциала и состоянии равновесия. Так, равновесие реакции по уравнению



сдвигается в правую сторону благодаря образованию малорастворимого соединения CuI.



определяется уравнением $E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,54 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$,

а потенциал пары $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^+$ будет равен:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,167 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

Концентрация одновалентной меди в растворе над осадком определяется произведением растворимости:

$$\text{ПР}(\text{CuI}) = [\text{Cu}^+] [\text{I}^-] = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

При условии, что для реакции берется избыток ионов $[\text{I}^-]$, например, 1 моль/дм³,

$$[\text{Cu}^+] = \text{ПР}(\text{CuI})/[\text{I}^-] = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/дм}^3.$$

Подставив эти данные в уравнение Нернста для системы меди, получим

$$\begin{aligned} E &= 0,167 + 0,059 \lg [\text{Cu}^{2+}] - 0,059 \lg (1,1 \cdot 10^{-12}) = \\ &= 0,875 + 0,059 \lg [\text{Cu}^{2+}]. \end{aligned}$$

Из уравнения видно, что реальный электродный потенциал значительно больше стандартного ($0,875 > 0,167 \text{ В}$), и ион Cu^{2+} уже способен проявить свои окислительные свойства. Константа равновесия в данном случае будет равна:

$$K = 10^{\frac{1 \cdot 2 (0,875 - 0,540)}{0,059}} = 10^{11,3} = 2,0 \cdot 10^{11}.$$

Большая величина константы равновесия указывает, что равновесие реакции практически полностью сдвинуто в сторону образования CuI и I_2 .

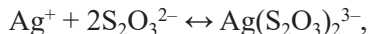
Образование комплексов. При комплексообразовании уменьшается концентрация свободных ионов сопряженной редокс-пары, что отражается на величине потенциала и равновесии редокс-реакции.

Рассмотрим полуреакцию восстановления ионов серебра по схеме $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}_{(\text{ТВ})}$.

Уравнение Нернста для электродного потенциала этой системы:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+].$$

Высокий стандартный потенциал говорит об окислительных свойствах иона Ag^+ . Если в раствор, содержащий ионы серебра, добавить тиосульфат натрия, то образуется комплексный ион



и полуреакция восстановления серебра будет иметь вид



электродный потенциал в данном случае равен:

$$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}.$$

Выражение для константы равновесия реакции образования комплекса (или *константы устойчивости* β):

$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}.$$

Так как концентрацию свободных ионов серебра можно выразить через константу устойчивости комплекса

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{\beta [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2},$$

то при подстановке этого выражения и с учетом условия равенства концентрации комплекса и лиганда получим

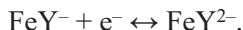
$$E^0' = 0,799 - 0,059 \lg \beta.$$

Константа устойчивости комплекса серебра с тиосульфат-анионами равна $2,86 \cdot 10^{13}$ (из справочника). Тогда

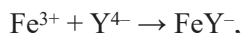
$$E^0' = 0,799 - 0,059 \lg (2,86 \cdot 10^{13}) = 0,04 \text{ В.}$$

Реальный электродный потенциал системы (в условиях комплексообразования) сильно понизился, ион серебра при этом теряет свои окислительные свойства.

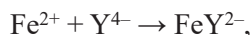
Рассмотрим влияние комплексообразования на величину потенциала для полуреакции, в которой участвуют ионы металла в двух степенях окисления. Например, полуреакцию восстановления ионов железа по схеме $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ в присутствии избытка этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) (Y^{4-}) можно записать в виде



Выразим концентрации ионов двух- и трехвалентного железа через константы устойчивости соответствующих комплексов и подставим их в уравнение электродного потенциала полуреакции.



$$\beta_{\text{FeY}^-} = \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Y}^{4-}]} \quad \text{и} \quad [\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{FeY}^-]}{\beta_{\text{FeY}^-}[\text{Y}^{4-}]};$$



$$\beta_{\text{FeY}^{2-}} = \frac{[\text{FeY}^{2-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \quad \text{и} \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{[\text{FeY}^{2-}]}{\beta_{\text{FeY}^{2-}}[\text{Y}^{4-}]};$$

$$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{FeY}^-] \beta_{\text{FeY}^{2-}}}{[\text{FeY}^{2-}] \beta_{\text{FeY}^-}}.$$

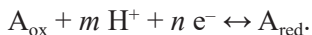
Если концентрации $[\text{Fe}^{3+}]$ и $[\text{Fe}^{2+}]$ взять равными, то $[\text{FeY}^-] = [\text{FeY}^{2-}]$, и реальный О-В потенциал будет зависеть от соотношения констант устойчивости ионов железа (II и III) с ЭДТА:

$$E^{0'} = E^0 + 0,059 \lg \frac{\beta_{\text{FeY}^{2-}}}{\beta_{\text{FeY}^-}},$$

$$E^{0'} = 0,771 + 0,059 \lg \frac{2,0 \cdot 10^{14}}{1,26 \cdot 10^{25}} = 0,771 - 0,637 = 0,134 \text{ В}.$$

Таким образом, в присутствии избытка ЭДТА двухвалентное железо становится сильным восстановителем, при этом потенциал редокс-пары не зависит от избыточной концентрации лиганда.

Изменение рН среды. Если в полуреакции участвуют ионы водорода или гидроксид-ионы, то редокс-потенциал зависит от рН среды. Рассмотрим полуреакцию по схеме

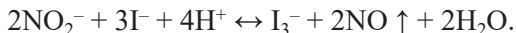


Уравнение Нернста в этом случае будет иметь следующий вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{A_{\text{ox}}} a_{H^+}^m}{a_{A_{\text{red}}}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{A_{\text{ox}}}}{a_{A_{\text{red}}}} - \frac{0,059 m \text{ рН}}{n}.$$

Таким образом, с повышением рН окислительные свойства реагирующих веществ уменьшаются.

Например, в кислых растворах йодид-ион окисляется нитрит-ионом по уравнению



При $\text{pH} > 6$ электродный потенциал системы HNO_2/NO уменьшается настолько, что реакция окисления йодид-иона становится невозможной.

2.3.3.2. Кривые ОВТ

Кривая ОВТ графически иллюстрирует изменение потенциала системы в процессе титрования. За исключением начального момента, в процессе титрования в растворе сосуществуют две сопряженные редокс-пары, равновесные концентрации которых при добавлении очередной порции титранта устанавливаются такими, что потенциалы этих сопряженных редокс-пар в каждый данный момент времени становятся одинаковыми, соответствующими потенциалу системы в целом.

Расчет потенциала системы можно проводить в принципе по уравнению электродного потенциала для титруемого вещества или по уравнению электродного потенциала титранта. Но на практике при титровании до ТЭ расчет потенциала удобнее проводить по уравнению для титруемой системы, а после ТЭ – по уравнению для системы титранта.

Рассмотрим титрование железа (II) церием (IV) по уравнению $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$.

Реальные потенциалы в условиях титрования равны:

$$E_{\text{Ce}}^{0'} = 1,44 \text{ В} \quad \text{и} \quad E_{\text{Fe}}^{0'} = 0,68 \text{ В.}$$

Пусть объем титруемого раствора $V_{\text{Fe}}^0 = 50,0 \text{ см}^3$, его концентрация $C_{\text{Fe}}^0 = 0,050 \text{ моль/дм}^3$, а концентрация раствора церия (IV) $C_{\text{Ce}}^0 = 0,100 \text{ моль/дм}^3$. Исходное значение потенциала рассчитать нельзя, так как в растворе присутствует практически лишь одна форма Fe^{2+} , содержание Fe^{3+} , образовавшегося в результате окисления Fe^{2+} кислородом воздуха, незначительно.

После добавления $5,0 \text{ см}^3$ раствора Ce^{4+} в системе появляется ощутимое количество ионов Fe^{3+} . Его концентрация

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{C_{\text{Ce}}^0 V_{\text{Ce}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{0,10 \cdot 5}{55} = \frac{0,5}{55} \text{ ммоль/см}^3.$$

Концентрация ионов Fe^{2+} определится из выражения

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_{\text{Fe}}^0 V_{\text{Fe}}^0 - C_{\text{Ce}}^0 V_{\text{Ce}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{0,05 \cdot 50 - 0,10 \cdot 5}{55} = \frac{2}{55} \text{ ммоль/см}^3.$$

Электродный потенциал системы в этом случае будет равен:

$$E = 0,68 + 0,059 \lg \frac{0,5}{2} = 0,68 + 0,059 \cdot (-0,70) = 0,64 \text{ В.}$$

При добавлении $24,9 \text{ см}^3$ раствора Ce^{4+} потенциал системы увеличится:

$$E = 0,68 + 0,059 \lg \frac{0,1 \cdot 24,9}{0,05 \cdot 50 - 0,1 \cdot 24,9},$$

$$E = 0,68 + 0,059 \lg 249 = 0,82 \text{ В.}$$

Потенциал системы в ТЭ определяется либо системой железа, либо системой церия:

$$E_{\text{ТЭ}} = 0,68 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \text{или} \quad E_{\text{ТЭ}} = 1,44 + 0,059 \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}.$$

Суммируя оба уравнения, получим

$$2E_{\text{ТЭ}} = 0,68 + 1,44 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}.$$

В ТЭ $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ и $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$, тогда

$$2E_{\text{ТЭ}} = 0,68 + 1,44 = 2,12,$$

$$E_{\text{ТЭ}} = 1,06 \text{ В.}$$

В общем случае
$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{n_1 E_{\text{ox}}^0 + n_2 E_{\text{red}}^0}{n_1 + n_2}.$$

После ТЭ величина электродного потенциала определяется по уравнению

$$E_{\text{ТЭ}} = E_{\text{Ce}}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}.$$

При объеме титранта $V = 25,1 \text{ см}^3$ получим

$$E = 1,44 + 0,059 \lg \frac{25,1 \cdot 0,1 - 50 \cdot 0,05}{25,1 \cdot 0,1} = 1,30 \text{ В.}$$

В случае более сложной реакции титрования, например,



когда в реакции участвуют ионы водорода или гидроксила, потенциал в ТЭ зависит от pH раствора:

$$E_{\text{ТЭ}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

или
$$E_{\text{ТЭ}} = E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}.$$

Умножив уравнение потенциала полуреакции для перманганата на 5 и суммируя эти уравнения, получим

$$6E_{\text{ТЭ}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]}.$$

В соответствии со стехиометрией $[\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}]$ и $[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-]$, поэтому

$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 5E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0}{6} - \frac{8 \cdot 0,059 \text{ pH}}{6}.$$

В более общем случае потенциал в ТЭ зависит не только от концентрации ионов водорода, но и от концентрации одного из участников реакции, когда молярное отношение частиц окисленной и восстановленной форм его отличается от единицы. В табл. 2.5 приведены значения электродных потенциалов при титровании раствора железа (II) раствором Се (IV) и раствором перманганата калия ($C_{1/2T} = 0,100$ моль/дм³) в растворе H₂SO₄ концентрации 2,0 моль/дм³. На рис. 2.4 приведены соответствующие кривые титрования.

Таблица 2.5

**Изменение электродных потенциалов
в процессе титрования раствора железа (II)**

№ п/п	V_T , см ³	E , В, при титровании	
		раствором Ce^{4+}	раствором MnO_4^-
1	5,0	0,64	0,64
2	15,0	0,69	0,69
3	20,0	0,72	0,72
4	24,0	0,76	0,76
5	24,9	0,82	0,82
6	25,0 (ТЭ)	1,06	1,37
7	25,1	1,30	1,48
8	26,0	1,36	1,49
9	30,0	1,40	1,50

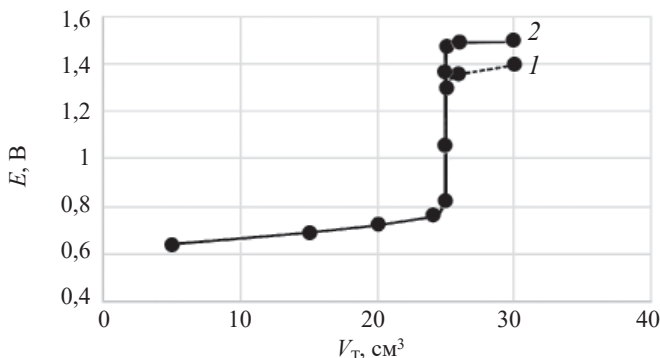


Рис. 2.4. Титрование раствора Fe^{2+} раствором Ce^{4+} (1) и раствором $KMnO_4$ (2)

Таким образом, форма кривой О-В титрования зависит от природы рассматриваемой системы, но не зависит от концентрации ее редокс-компонентов.

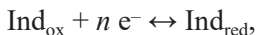
2.3.3.3. Индикаторы в ОВТ

В методах окислительно-восстановительного титрования применяют *окислительно-восстановительные индикаторы*, реагирующие на изменение электродного потенциала системы, и *специфические индикаторы*, вступающие в химическую реакцию с одним из участников титрования.

К индикаторам первого типа относятся, в частности, соединения из числа трифенилметановых красителей, азокрасителей или производных дифениламина, способных окисляться или восстанавливаться в определенном диапазоне потенциалов.

Из специфических индикаторов наибольшее значение имеет крахмал, образующий с трийодид-ионом (I_3^-) в системе ($I_3^-/3I^-$) комплекс темно-синего цвета. Образование или исчезновение этого комплекса указывает на достижение конечной точки титрования, когда в растворе появляется избыточный йод или, наоборот, он исчезает в процессе титрования.

Полуреакцию сопряженной О-В пары индикатора можно представить в виде



и если реакция обратима, то

$$E = E_{\text{Ind}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]}.$$

В этом случае интервал перехода окраски индикатора можно охарактеризовать как область значений потенциала E , внутри которой окраска индикатора является смешанной. При соотношении $[\text{Ind}_{\text{ox}}] : [\text{Ind}_{\text{red}}] = 1 : 10$ или $10 : 1$

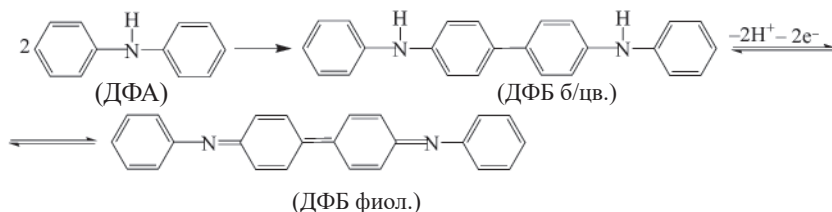
$$\Delta E = E_{\text{Ind}}^0 \pm \frac{0,059}{n}.$$

Например, для О-В индикатора дифениламина (ДФА) $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ область перехода лежит в пределах

$$\Delta E = 0,76 \pm \frac{1}{2} 0,059 \text{ В.}$$

При потенциале меньше 0,73 В преобладает восстановленная форма индикатора — дифенилбензидин бесцветный (ДФБ б/цв.), а при потенциале больше 0,79 В — окисленная форма, дифенилбензидин фиолетовый (ДБД фиол.).

Схема превращения дифениламина в присутствии сильного окислителя может быть представлена в следующем виде:



Первая реакция, соответствующая образованию бесцветного ДФБ, — необратимая, а вторая — обратимая, протекающая с образованием фиолетового продукта, собственно и представляет индикаторную реакцию.

Основное требование, предъявляемое к редокс-индикаторам, — быстрое и обратимое окисление и восстановление. Если индикатор реагирует медленно, можно пропустить конечную точку титрования.

Если индикатор изменяется необратимо, то в результате появления временного избытка титранта в отдельных зонах раствора индикатор будет окисляться (или восстанавливаться) постепенно и резкого изменения окраски не произойдет.

Необходимо отметить, что полностью удовлетворяют этому требованию лишь немногие индикаторы. Список некоторых наиболее употребительных индикаторов приведен в табл. 2.6.

Чтобы правильно выбрать О-В индикатор, необходимо знать величину потенциала в ТЭ (или в начале и конце скачка титрования) и взять индикатор, у которого стандартный потенциал находился бы в пределах скачка титрования и, по возможности, ближе к $E_{\text{ТЭ}}$.

Индикаторы в ОВТ

Индикатор	E^0 , В	Окраска восстановленной/ окисленной формы
Нитроферроин	1,25	Красно-фиолетовая/бледно-голубая
Ферроин	1,06	Красная/бледно-голубая
Эриоглюцин А	0,98	Желто-зеленая/красная
Дифениламино- сульфокислота	0,85	Бесцветная/красно-фиолетовая
Дифениламин	0,76	Бесцветная/фиолетовая
Метиленовый синий	0,53	Бесцветная/синяя
Феносафранин	0,28	Бесцветная/красная

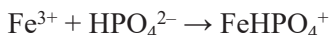
Если подходящий индикатор подобрать не удастся, тогда изменяют условия выполнения реакции путем изменения рН среды, образования осадков или комплексных соединений.

Например, в случае титрования железа дихроматом калия применение ДФА как индикатора возможно лишь при условии, если электродный потенциал титруемой системы будет сохраняться до ТЭ меньше 0,73 В.

Этого можно достигнуть, добавляя в раствор перед началом титрования фосфорную кислоту, образующую с ионом Fe^{3+} прочный бесцветный комплекс. В результате концентрация свободных ионов Fe^{3+} в растворе сильно уменьшится, что приведет к уменьшению величины электродного потенциала. Без добавления H_3PO_4 потенциал в начале скачка титрования, когда оттитровано 99,9 % Fe^{2+} , равен:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,0591 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,68 + 0,0591 \lg \frac{99,1}{0,1} = 0,86 \text{ В}.$$

ДФА будет окисляться и изменять окраску до начала скачка титрования, когда большой процент Fe^{2+} еще не будет оттитрован. В результате реакции комплексообразования по уравнению



образуется комплекс с константой устойчивости

$$\beta = \frac{[\text{FeHPO}_4^+]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{HPO}_4^{2-}]} = 2,9 \cdot 10^9.$$

Допуская, что $[\text{FeHPO}_4^+] = [\text{HPO}_4^{2-}]$, концентрация $[\text{Fe}^{3+}]$ в растворе составит $1/\beta = 3,5 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³.

Потенциал в этом случае будет равен:

$$E = 0,68 + 0,0591 \lg \frac{3,5 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}} = 0,68 - 0,37 = 0,31 \text{ В}.$$

При таком потенциале дифениламин не будет окисляться, и раствор останется бесцветным до начала скачка титрования.

2.3.3.4. Методы ОВТ

В методах ОВТ в качестве титрантов-окислителей используют растворы хлора, брома, йода, солей церия (IV), гипохлорита (OCl^-), бромата (BrO_3^-), йодата (IO_3^-), дихромата ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), перманганата (MnO_4^-).

В качестве титрантов-восстановителей используют соли Cr^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , а также арсенит натрия (Na_3AsO_3), аскорбиновую кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), оксалат-анион ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

Применяемый титрант определяет, как правило, и название метода ОВТ, например:

1. *Дихроматометрия* — рабочий раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Полуреакция восстановления дихромата:



Стандартный электродный потенциал: $E^0 = 1,33 \text{ В}$.

2. *Перманганатометрия* — рабочий раствор KMnO_4 .

Полуреакция восстановления перманганата (в кислой среде):



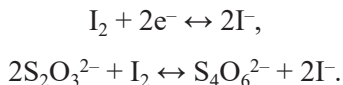
Стандартный электродный потенциал: $E^0 = 1,51 \text{ В}$.

В менее кислой среде возможно восстановление по схеме:



Стандартный электродный потенциал: $E^0 = 1,69 \text{ В}$.

3. *Йодометрия* — рабочие растворы: KI, I₂, Na₂S₂O₃. Стандартный электродный потенциал системы йод/йодид-анион: $E^0 = 0,54 \text{ В}$. Полуреакция восстановления йода и уравнение его взаимодействия с тиосульфат-анионом:



4. *Бромометрия* — рабочий раствор Br₂. Стандартный электродный потенциал: $E^0 = 1,09 \text{ В}$.

Полуреакция восстановления брома: $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$.

5. *Броматометрия* — рабочий раствор KBrO₃. Стандартный электродный потенциал: $E^0 = 1,52 \text{ В}$.

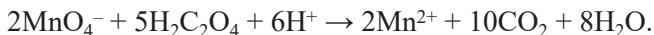
Полуреакция восстановления бромата: $2\text{BrO}_3^- + 10\text{e}^- + 12\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Рассмотрим более подробно некоторые методы ОВТ.

Перманганатометрия. Перманганат калия — один из наиболее широко применяемых стандартных окислителей. Реакция с перманганатом калия самоиндикаторная. Достаточно капли 0,02 моль/дм³ раствора перманганата, чтобы окрасить 100 см³ воды в фиолетовый цвет.

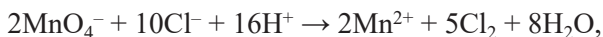
KMnO₄ не может служить первичным стандартом, поэтому его раствор готовят примерной концентрации, выдерживают около суток или кипятят и затем фильтруют через пористый стеклянный или фарфоровый фильтр. Через бумажный фильтр фильтровать нельзя, так как фильтровальная бумага восстанавливает перманганат. Фильтрация необходима для удаления пыли и низших окислов марганца, которые катализируют его разложение.

Для стандартизации раствора перманганата калия используют первичный стандарт оксалата натрия Na₂C₂O₄, который растворяют в кислоте и титруют образовавшуюся щавелевую кислоту перманганатом по схеме



Реакция протекает медленно, и для ее ускорения раствор перед титрованием нагревают. Появляющийся при реакции Mn^{2+} ускоряет ход реакции. Такая реакция является *автокаталитической*.

Существенным недостатком перманганат-аниона как реагента является его способность окислять хлорид-ионы по уравнению



а раствор HCl часто применяется в качестве растворителя.

Константа равновесия этой реакции достаточно большая:

$$K = 10^{\frac{5 \cdot 1(1,51-1,36)}{0,059}} = 2,0 \cdot 10^{12}.$$

При титровании из хлоридных растворов применяется смесь Циммермана — Рейнгарда, содержащая ионы Mn^{2+} , присутствие которых замедляет реакцию окисления хлорид-ионов перманганатом.

Титрование перманганатом используется при определении и восстановителей (прямое титрование), например, ионов Fe^{2+} , и окислителей (обратное титрование), например, определение $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Дихроматометрия. Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ относится к веществам, пригодным для приготовления растворов первичных стандартов. Он легко получается химически чистым путем перекристаллизации и сушки, а его раствор устойчив длительное время.

Первичный стандарт дихромата используют для прямого титрования многих восстановителей. Окислители определяют обратным титрованием избытка восстановителя, например, ионов Fe^{2+} . Титрование можно проводить в сернокислой, солянокислой или фосфорнокислой среде.

При титровании используют смесь Кноппа, ее назначение — создать среду и связать ионы Fe^{3+} в комплекс для снижения потенциала до ТЭ и увеличения скачка титрования.

Йодометрия. Йод имеет несколько степеней окисления и существует в виде таких частиц, как йод (или трийодид-ион), йодид, йодат и периодат-ионы.

Йод плохо растворим в воде, но в растворе йодида образуются комплексные трийодид-ионы I_3^- , проявляющие окислительные свойства. Восстановление происходит по уравнению



Реакцию часто пишут по простой схеме: $I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I^-$.

Величина окислительного потенциала не зависит от pH раствора при $pH \leq 9$.

Определение восстановителей проводят методом прямого титрования раствором йода или же, добавив избыток йода, оттитровывают его остаток раствором тиосульфата. Конец реакции титрования отмечают по исчезновению желтой окраски раствора или применяют раствор крахмала, образующего с трийодид-ионом окрашенное в синий цвет соединение. Титрование ведут до исчезновения синей окраски.

Для определения окислителей прибавляют йодид и выделившийся йод титруют раствором тиосульфата (титрование по замещению).

Йодометрический метод применяют и при анализе кислот, используя для этого смесь йодат- и йодид-ионов.



В кислой среде в результате взаимодействия между ними выделяется йод в количестве, эквивалентном содержанию кислоты в растворе. Появившийся йод титруют раствором тиосульфата.

2.3.4. Комплексонометрическое титрование

Комплексонометрическое титрование (КМТ) основано на взаимодействии ионов металлов с комплексоном с образованием прочных, растворимых в воде комплексных соединений — комплексонов.

2.3.4.1. Равновесия в реакциях комплексообразования

Реакцию комплексообразования между ионом металла и лигандом можно представить в виде



Ионы многих металлов образуют координационные соединения или комплексные ионы с ионами или молекулами, способными быть донорами электронов. Доноры электронов (лиганды — L) должны иметь, по меньшей мере, одну неподеленную пару электронов для образования ковалентной связи с ионом металла.

К типичным лигандам относятся ионы галогенидов (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), азотистые основания (аммиак, алифатические амины, пиридин и т. п.), гидроксил-ионы, органические соединения, содержащие гидроксильную $-OH$, карбоксильную $-COOH$, карбонильную $>C=O$ группы, а также функциональные группы, содержащие серу, фосфор, галогены, азот, кислород, мышьяк.

В зависимости от количества координирующихся групп (пар электронов), способных образовывать ковалентные связи с ионами металла, лиганды могут быть монодентатными (одна группа), бидентатными (две группы) и далее три-, тетра-, пента- и гексадентатными.

Полидентатные лиганды способны образовывать *хелатные* (клешневидные) циклы, отличающиеся повышенной прочностью. Комплексы в этом случае называют хелатными или просто *хелатами*.

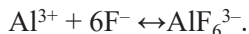
Количество связей, которые способен образовать ион металла с донорными группами лиганда, зависит от степени незаполненности электронами вакантных орбиталей иона металла. Металл стремится присоединить столько лигандов или донорных групп полидентатного лиганда, чтобы его электронная структура была такой же, как у ближайшего инертного газа, расположенного в том же периоде периодической системы. Существуют и многочисленные исключения из этого правила. Количество таких связей характеризует *координационное число* атома металла. Наиболее распространенными являются координационные числа 4 и 6. В зависимости от концентрации и дентатности лиганда возможно ступенчатое образование комплексов металла с одним и тем же лигандом, например:



Каждая ступень комплексообразования имеет свою константу устойчивости β_i . Так, для комплексных соединений ионов алюминия с фторидами:

$$\beta_1 = \frac{[\text{AlF}_2^+]}{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]}, \quad \beta_2 = \frac{[\text{AlF}_2^+]}{[\text{AlF}^{2+}][\text{F}^-]}, \quad \dots, \quad \beta_6 = \frac{[\text{AlF}_6^{3-}]}{[\text{AlF}_5^{2-}][\text{F}^-]}.$$

Суммарное равновесие может быть записано следующим образом:



Суммарная константа устойчивости β численно равна произведению констант устойчивости отдельных стадий:

$$\beta = \frac{[\text{AlF}_6^{3-}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]^6} = \beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4 \beta_5 \beta_6.$$

Из-за ступенчатого характера комплексообразования многие реакции иона металла с монодентатными лигандами не имеют определенной ТЭ и не могут быть использованы в титриметрическом методе анализа.

Представленная на рис. 2.5 диаграмма характерна для всех комплексов, у которых вокруг центрального атома может размещаться несколько лигандов.

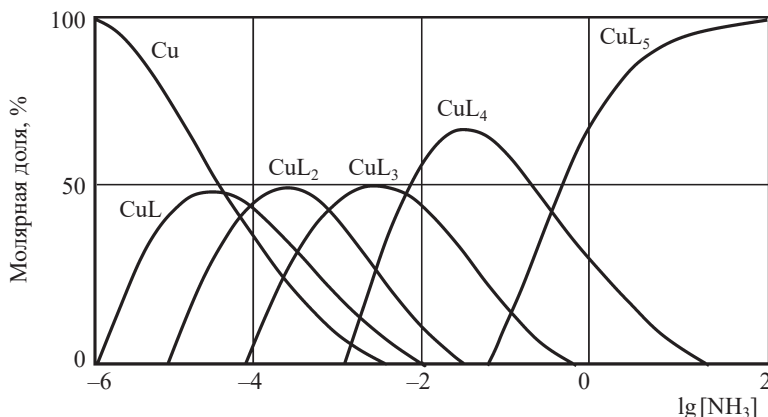


Рис. 2.5. Диаграмма равновесий в системе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]$ при ступенчатом комплексообразовании

В титриметрическом методе можно использовать только полидентатные лиганды, которые занимали бы все места во внутренней координационной сфере металла, и комплексообразование протекало бы тогда по единственному механизму со строгим соблюдением стехиометрии:



Полидентатные лиганды, пригодные для анализа, должны представлять собой большие молекулы с несколькими функциональными группами и достаточно гибкой структурой (типа «осьминог»). Каждая функциональная группа обеспечивает одну связь лиганда с центральным ионом-комплексообразователем и занимает одно место в его внутренней координационной сфере.

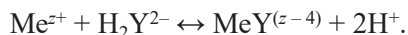
Для того чтобы получить результаты с приемлемой погрешностью определения, реакция титрования должна проходить быстро, а в ТЭ должно происходить резкое изменение концентрации ионов металла.

Это означает, что константа образования (устойчивости) комплекса должна быть достаточно большой ($> 10^8$). Комплекс должен быть лабильным, т. е. подвижным — быстро образовываться и быстро распадаться.

Этим условиям в большей степени отвечают комплексоны I, II, III. *Комплексон I* — нитрилотриуксусная кислота (НТА), тетрадентатная. Три связи с металлом образуются за счет карбоксильных групп через атомы кислорода и одна связь — за счет аминогруппы. Соотношение иона металла и комплексона в комплексе $Me : НТА = 1 : 1$.

Комплексон II — этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ, H_4Y), гексадентатная. Четыре координационные связи с металлом образуются за счет карбоксильных групп и две — за счет аминогрупп. Сама кислота и ее мононатриевая соль плохо растворимы в воде, поэтому при титровании используют ее растворимую двунариевую соль — этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА, Na_2H_2Y) — *комплексон III*. Другие названия этой соли: трилон Б, хелатон, версен, секвестерн, титриплекс.

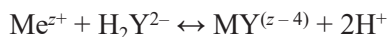
ЭДТА всегда взаимодействует с металлом в молярном отношении 1 : 1, независимо от валентности металла. Взаимодействие катионов металла с комплексоном III схематически выражается уравнением



При комплексообразовании идет замещение ионов водорода карбоксильных групп, следовательно, pH раствора будет иметь большое значение при титровании.

В общем случае комплексоны II и III могут находиться в растворе в разных формах. В сильно кислых средах преобладают катионные формы H_6Y^{2+} , H_5Y^+ , в кислой — H_4Y ($\text{p}K_1 = 2,07$), в слабокислой — H_2Y^{2-} ($\text{p}K_2 = 2,67$), в слабощелочной — HY^{3-} ($\text{p}K_3 = 6,16$), в сильнощелочной — Y^{4-} ($\text{p}K_4 = 10,26$; $\text{pH} > 10$).

Влияние концентрации ионов водорода на равновесие реакции ЭДТА с ионами металлов можно оценить количественно через условные константы устойчивости β' . Для реакции по уравнению



имеем

$$\beta' = \frac{[\text{MeY}^{(z-4)}][\text{H}^+]^2}{[\text{Me}^{z+}][\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}$$

и

$$[\text{MeY}^{(z-4)}] = \frac{\beta'[\text{Me}^{z+}][\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

Видно, что чем больше концентрация ионов водорода, тем меньше закомплексованность иона металла.

Условную константу устойчивости можно рассчитать на основании содержания формы ЭДТА в виде Y^{4-} при разных значениях pH. Если $C_{\text{ЭДТА}}$ — общая концентрация всех форм ЭДТА, то

$$[\text{Y}^{4-}] = \alpha_Y C_{\text{ЭДТА}},$$

где α_Y — молярная доля свободной формы аниона Y^{4-} (значения от 0 до 1).

Общая концентрация всех форм ЭДТА:

$$C_{\text{ЭДТА}} = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}].$$

Опустим заряды для удобства расчета и выразим относительное количество каждой формы ЭДТА через ступенчатые константы ионизации кислоты H_4Y :

4-я ступень: $HY \leftrightarrow H + Y$,

$$K_4 = \frac{[H][Y]}{[HY]}, \quad \text{откуда} \quad [HY] = \frac{[H][Y]}{K_4};$$

3-я ступень: $H_2Y \leftrightarrow H + HY$,

$$K_3 = \frac{[H][HY]}{[H_2Y]}, \quad \text{откуда} \quad [H_2Y] = \frac{[H][HY]}{K_3} = \frac{[H]^2[Y]}{K_3 K_4};$$

2-я ступень: $H_3Y \leftrightarrow H + H_2Y$,

$$K_2 = \frac{[H][H_2Y]}{[H_3Y]}, \quad \text{откуда} \quad [H_3Y] = \frac{[H][H_2Y]}{K_2} = \frac{[H]^3[Y]}{K_2 K_3 K_4};$$

1-я ступень: $H_4Y \leftrightarrow H + H_3Y$,

$$K_1 = \frac{[H][H_3Y]}{[H_4Y]},$$

$$\text{откуда} \quad [H_4Y] = \frac{[H][H_3Y]}{K_1} = \frac{[H]^4[Y]}{K_1 K_2 K_3 K_4}.$$

Полученные выражения концентраций различных форм ЭДТА, находящихся в растворе, подставим в уравнение для общей концентрации ЭДТА:

$$C_{\text{ЭДТА}} = [Y] + \frac{[H][Y]}{K_4} + \frac{[H]^2[Y]}{K_3 K_4} + \frac{[H]^3[Y]}{K_2 K_3 K_4} + \frac{[H]^4[Y]}{K_1 K_2 K_3 K_4}.$$

Пользуясь выражением $[Y^{4-}] = \alpha_Y C_{\text{ЭДТА}}$, получим, что

$$\frac{1}{\alpha_Y} = \frac{C_{\text{ЭДТА}}}{[Y]} = 1 + \frac{[H]}{K_4} + \frac{[H]^2}{K_3 K_4} + \frac{[H]^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{[H]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}$$

$$\text{и} \quad \alpha_Y = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H]^4 + K_1 [H]^3 + K_1 K_2 [H]^2 + K_1 K_2 K_3 [H] + K_1 K_2 K_3 K_4}.$$

На практике при вычислении молярной доли аниона Y^{4-} один или несколько членов уравнения часто не являются значащими и их

можно не учитывать. В табл. 2.7 приведены справочные данные по влиянию кислотности среды на величину $\alpha_{Y^{4-}}$.

Таблица 2.7

Значения $\alpha_{Y^{4-}}$ в растворах ЭДТА с различным значением pH

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
1	$6,3 \cdot 10^{-18}$	7	$4,8 \cdot 10^{-4}$
2	$3,7 \cdot 10^{-14}$	8	$5,4 \cdot 10^{-3}$
3	$2,5 \cdot 10^{-11}$	9	$5,2 \cdot 10^{-2}$
4	$3,6 \cdot 10^{-9}$	10	$3,5 \cdot 10^{-1}$
5	$3,5 \cdot 10^{-7}$	11	$8,5 \cdot 10^{-1}$
6	$2,2 \cdot 10^{-5}$	12	$9,8 \cdot 10^{-1}$

С помощью значений α_Y рассчитывают условную константу устойчивости комплекса MeY при различных значениях pH и определяют возможность титрования ионов этого металла раствором ЭДТА при данном pH:

$$\beta'_{MeY} = \alpha_Y \beta_{MeY}.$$

Пример. Вычислите условные константы устойчивости комплексов CaY^{2-} и NiY^{2-} при pH = 6, если их константы устойчивости равны соответственно: $\beta_{CaY} = 5,0 \cdot 10^{10}$ и $\beta_{NiY} = 4,2 \cdot 10^{18}$.

Решение. При pH = 6 находим из табл. 2.7, что $\alpha_Y = 2,2 \cdot 10^{-5}$, следовательно,

$$\beta'_{CaY} = 2,2 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{10} = 1,1 \cdot 10^6;$$

$$\beta'_{NiY} = 2,2 \cdot 10^{-5} \cdot 4,2 \cdot 10^{18} = 9,24 \cdot 10^{13}.$$

Расчеты показывают, что при pH = 6 ионы никеля титровать можно, а ионы кальция — нет, так как для возможности титрования константа устойчивости должна быть больше, чем 10^8 .

Процесс титрования раствором ЭДТА часто осложняется осаждением определяемого иона в виде оксида или гидроксида.

Для того чтобы удерживать металл в растворе, т. е. предупредить образование гидроксидов, вводят вспомогательные

комплексобразующие вещества, например, аммиак, винную кислоту, этилендиамин. Металл будет закомплексован вспомогательным лигандом. Однако этот комплекс должен быть менее прочным, чем комплекс металла с ЭДТА.

Влияние постороннего комплексобразующего реагента на процесс титрования можно практически учесть таким же способом, как и влияние pH. Рассчитывают α_{Me} — долю свободного иона металла от суммарного содержания всех его форм ($Me, MeL, MeL_2, MeL_3, \dots$) в растворе, за исключением связанного в комплекс с ЭДТА.

$$1/\alpha_{Me} = 1 + \beta_1 [L] + \beta_1 \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [L]^n,$$

где $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ — ступенчатые константы образования комплексов MeL_n .

В этом случае условная константа образования комплекса MeY , применяемая только при единственном значении pH и единственной концентрации вспомогательного лиганда, будет определяться с учетом α_Y и α_{Me} :

$$\beta''_{MeY} = \alpha_Y \alpha_{Me} \beta_{MeY}.$$

Пр и м е р. Вычислите условную константу устойчивости комплексоната FeY^- в растворе с pH = 5,0 и концентрацией хлорид-иона 0,1 моль/дм³.

Решение. Константы ступенчатого образования хлоридных комплексов железа (III) соответственно равны (из справочника):

$$\beta_1 = 30,2; \quad \beta_2 = 1,35 \cdot 10^2 \quad \text{и} \quad \beta_3 = 13,5.$$

Константа образования (устойчивости) комплекса FeY^- :

$$\beta(FeY^-) = 1,3 \cdot 10^{25}.$$

Определим долю свободного иона Fe^{3+} , не связанного в хлоридный комплекс.

$$\begin{aligned} 1/\alpha_{Fe} &= 1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_1 \beta_2 [Cl^-]^2 + \beta_1 \beta_2 \beta_3 [Cl^-]^3 = \\ &= 1 + 3 + 400 + 550 = 954 \end{aligned}$$

$$\text{и } \alpha_{Fe} = 1 \cdot 10^{-3}.$$

При $\text{pH} = 5$ доля свободного аниона ЭДТА $\alpha_Y = 3,5 \cdot 10^{-7}$, тогда условная константа образования комплекса FeY^-

$$\beta''_{\text{FeY}} = 3,5 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,3 \cdot 10^{25} = 4,4 \cdot 10^{15}.$$

Титрование возможно, так как константа больше 10^8 .

2.3.4.2. Кривые КМТ

Кривые комплексонометрического титрования рассчитывают на основании условных констант устойчивости и строят в координатах $\text{pMe} - V_Y (\text{см}^3)$ или $\text{pMe} - f(\%)$.

Рассмотрим титрование $0,01 \text{ моль/дм}^3$ раствора Ni^{2+} раствором ЭДТА концентрации $0,01 \text{ моль/дм}^3$ при $\text{pH} = 5$. Объем титруемого раствора 100 см^3 , условная константа устойчивости комплексоновата NiY^{2-} при $\text{pH} = 5$ составляет $\beta'_{\text{NiY}} = 6,31 \cdot 10^{12}$.

До начала титрования, когда в титруемый раствор титрант не добавлен,

$$\text{pNi} = -\lg [\text{Ni}] = -\lg 0,01 = 2.$$

В процессе титрования до ТЭ концентрацию никеля рассчитывают по уравнению

$$[\text{Ni}] = \frac{C_{\text{Ni}}^0 V_{\text{Ni}}^0 - C_Y^0 V_Y}{V_{\text{общ}}},$$

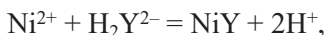
где V_Y — объем добавленного титранта, см^3 ; $V_{\text{общ}}$ — суммарный объем раствора, см^3 .

Так, при добавлении 50 см^3 раствора ЭДТА концентрация ионов никеля составляет

$$[\text{Ni}] = \frac{0,01 \cdot (100 - 50)}{150} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3,$$

$$\text{pNi} = -\lg (3,3 \cdot 10^{-3}) = 2,48.$$

В ТЭ, в соответствии с уравнением



$$\beta' = \frac{[\text{NiY}]}{[\text{Ni}][\text{H}_2\text{Y}]}, \quad \text{где } [\text{Ni}] = [\text{H}_2\text{Y}].$$

Для удобства вычислений заряды ионов опущены. Концентрация ионов водорода учтена в условной константе устойчивости.

Таким образом,

$$\beta' = \frac{[\text{NiY}]}{[\text{Ni}]^2},$$

откуда

$$[\text{Ni}] = \sqrt{\frac{[\text{NiY}]}{\beta'_{\text{NiY}}}}.$$

Учитывая большую константу устойчивости комплексономата, можно допустить, что практически весь никель перешел в комплекс, концентрация которого с учетом разбавления равна:

$$[\text{NiY}] = \frac{C_{\text{Ni}}^0 V_{\text{Ni}}^0}{V_{\text{общ}}}.$$

Подставляем

$$[\text{Ni}] = \sqrt{\frac{C_{\text{Ni}}^0 V_{\text{Ni}}^0}{V_{\text{общ}} \beta'_{\text{NiY}}}} = \sqrt{\frac{0,01 \cdot 100}{200 \cdot 6,31 \cdot 10^{12}}} = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3,$$

$$\text{pNi} = 7,96.$$

После ТЭ с ростом избыточной концентрации ЭДТА концентрация никеля будет уменьшаться. Для ее расчета используют уравнение

$$[\text{Ni}] = \frac{[\text{NiY}]}{\beta'_{\text{NiY}} [\text{Y}]}.$$

При добавлении 0,1 см³ избыточного объема ЭДТА концентрация никеля равна:

$$[\text{Ni}] = \frac{0,01 \cdot 100 V_{\text{общ}}}{0,01 \cdot 0,1 \cdot 6,31 \cdot 10^{12} V_{\text{общ}}} = 6,31 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3,$$

$$\text{pNi} = 9,8.$$

В табл. 2.8 приведены данные расчетов в процессе титрования ионов никеля раствором ЭДТА при pH = 5 и pH = 10. На рис. 2.6 представлены соответствующие кривые титрования.

Таблица 2.8

**Изменение pNi в процессе титрования раствора Ni^{2+}
раствором ЭДТА**

№ п/п	$V_T, \text{см}^3$	$C(Ni^{2+}), \text{моль/дм}^3$		$pNi = -\lg [Ni]$	
		pH = 5	pH = 10	pH = 5	pH = 10
1	0,0	0,01	0,01	2,0	2,0
2	50,0	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	2,48	2,48
3	90,0	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	3,28	3,28
4	99,9	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	5,30	5,30
5	100,0	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-11}$	7,96	10,15
6	100,1	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	9,80	15,00
7	150,0	$3,0 \cdot 10^{-13}$	$2,0 \cdot 10^{-18}$	12,50	17,30
8	200,0	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-18}$	12,80	18,00

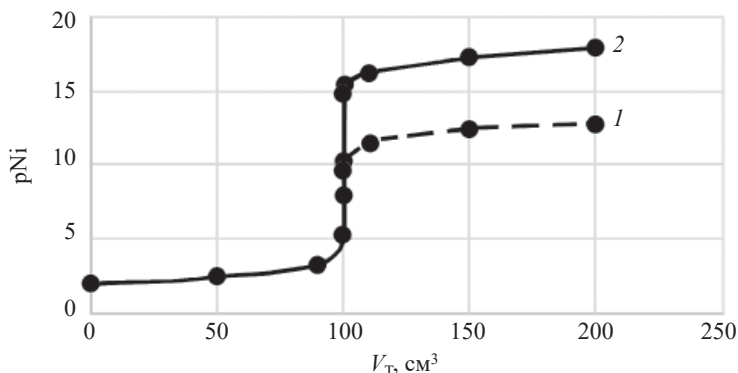


Рис. 2.6. Кривые титрования ионов Ni^{2+} раствором ЭДТА
при pH = 5 (1) и pH = 10 (2)

Комплексонометрическое титрование применяют для определения целого ряда катионов металлов.

Избирательного титрования можно добиться, контролируя pH раствора. Так, при pH = 1–2 можно титровать катионы трехвалентных металлов, образующие наиболее прочные комплексы.

При титровании ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} присутствие Mg^{2+} при pH = 5 не мешает титрованию. Наоборот, при титровании Ca^{2+} и Mg^{2+} для маскировки ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} в раствор

добавляют цианид-анионы, связывающие ионы этих металлов в устойчивые цианидные комплексы, не реагирующие с ЭДТА.

2.3.4.3. Индикаторы в КМТ

В качестве индикаторов в комплексонометрии используют интенсивно окрашенные органические красители, образующие с металлами комплексы различной окраски, менее прочные, чем комплекс металл–ЭДТА. *Металлохромные индикаторы* — эриохром черный Т, хром темно-синий, мурескид, ксиленоловый оранжевый, калькон и др. Процесс титрования с металлохромным индикатором состоит из двух последовательных стадий:

1) титрование свободного иона металла раствором ЭДТА по уравнениям реакции



2) разрушение комплекса металл–индикатор и образование более устойчивого комплекса металл–ЭДТА:

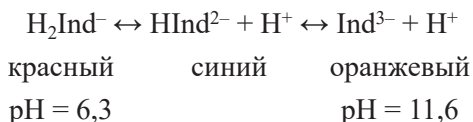


Разрушение комплекса MeInd приводит к изменению окраски раствора за счет образования свободной формы индикатора, имеющей другую окраску. Реакция между комплексом MeInd и ЭДТА должна протекать с достаточно большой скоростью и в нужном интервале рМе.

Интервал перехода окраски ΔpMe металлохромного индикатора рассчитывают по условной константе устойчивости комплекса металл–индикатор.

Большинство металлохромных индикаторов обладает способностью присоединять протоны и образовывать соединения такой же окраски, как и комплексы с металлами. Поэтому они пригодны в качестве индикаторов только в той области рН, где конкурирующая реакция с участием протонов отсутствует.

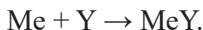
Например, в кислых и умеренно щелочных средах в растворе широко используемого индикатора эриохромового черного Т ($K_{\text{HInd}} = 5 \cdot 10^{-7}$) доминирует равновесие:



Комплексы этого индикатора более чем с 20 ионами металлов в основном красного цвета, поэтому он пригоден в качестве индикатора только при $\text{pH} \geq 7$, где преобладает синяя форма индикатора.

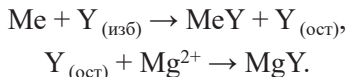
2.3.4.4. Способы комплексонометрического титрования

1. *Прямое* титрование применяют для определения ионов металлов, быстро реагирующих с ЭДТА и при условии, что существует подходящий индикатор

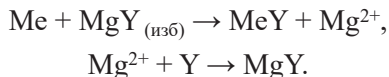


Используется для определения порядка 25 катионов металлов.

2. *Обратное* титрование применяют для определения катионов, образующих очень устойчивые комплексы с ЭДТА, когда их образование идет медленно или для титрования нельзя подобрать подходящий индикатор. В этом случае к раствору с определяемым ионом металла приливают избыток ЭДТА, оставшуюся часть которого оттитровывают стандартным раствором магния (II) или цинка (II):



3. *Вытеснительное* титрование. В этом случае в анализируемый раствор вводят избыток комплексоната ЭДТА с магнием (II) или цинком (II), а высвободившиеся ионы магния (или цинка) оттитровывают стандартным раствором ЭДТА. При этом катион определяемого металла должен образовывать с ЭДТА более устойчивый комплекс, чем магний (или цинк).



Этот способ титрования применяют, если отсутствует подходящий индикатор для непосредственного титрования определяемого иона.

Раздел 3

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Инструментальные методы анализа (ИМА) основаны на фиксировании с применением специальной аппаратуры каких-либо физических параметров анализируемых систем, проявляющихся под воздействием физических явлений или химических реакций. Особенность проявления этих свойств позволяет определить качественный состав анализируемого вещества, а интенсивность их проявления — установить количественное содержание отдельных компонентов. Например, поместив исследуемый материал в дуговой разряд электрического тока (метод атомно-эмиссионной спектроскопии — АЭС, рис. 3.1), можно получить световое излучение, разложение которого в спектр позволит по положению спектральных линий выявить, из каких химических элементов состоит этот материал, а яркость этих линий даст возможность определить количественное содержание того или иного элемента.

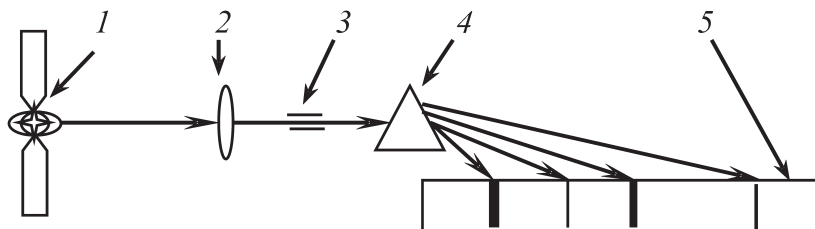


Рис. 3.1. Схематичное изображение получения спектральных линий от пробы методом АЭС:

- 1 — устройство для атомизации и возбуждения пробы (электрическая дуга);
2 — оптическая система линз; 3 — узкая щель; 4 — диспергатор; 5 — спектр

Также, сняв вольтамперные характеристики раствора электролита (рис. 3.2), по форме и положению ступеней на кривой можно

определить качественный состав раствора, а по сравнительной высоте ступеней — содержание его компонентов.

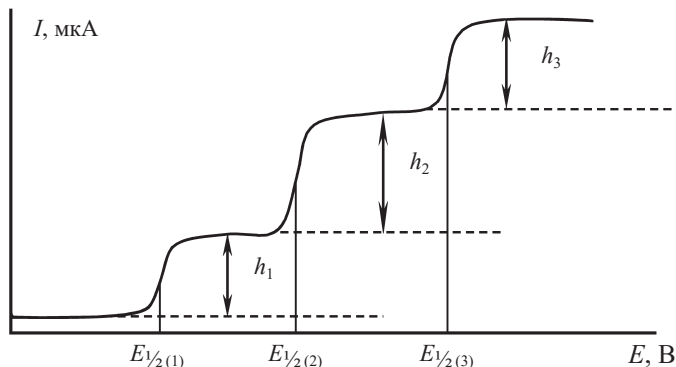


Рис. 3.2. Вольтамперная зависимость, зарегистрированная при анализе многокомпонентного раствора:

$E_{1/2i}$ — потенциал полуволны для i -го компонента; h_i — высота ступени для i -го компонента

Благодаря разнообразию физических свойств, имеющих определенную функциональную связь с количественным содержанием анализируемых веществ, существует много методов физического и физико-химического анализа. Их можно разделить на следующие группы:

1. Электрохимические методы анализа (потенциометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, кондуктометрия, электрогравиметрия, осциллометрия, диэлектрометрия, электросорбционный анализ).

2. Методы, основанные на поглощении или излучении электромагнитных волн веществом (атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектроскопии, молекулярно-абсорбционная спектроскопия в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра, рентгеновская и фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия оже-электронов, масс-спектроскопия, ЯМР, ЭПР, микроволновая спектроскопия).

3. Ядерно-физические методы (мессбауэровская спектроскопия, активационный анализ).

4. Хроматографические методы (например, ионообменная и газожидкостная хроматографии).

5. Прочие методы (кинетические, термогравиметрические, термометрические и др.).

В данном разделе учебного пособия будут представлены теоретические основы некоторых электрохимических, спектральных, ядерно-физических и хроматографических методов.

3.1. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа (ЭМА) основаны на измерении вольтамперных и других электрических характеристик анализируемых растворов при протекании определенных процессов на электродах и между электродами.

К методам, базирующимся на основе специфических электродных процессов (наличие электрохимических реакций на электродах), относятся потенциометрия, вольтамперометрия, амперометрическое титрование, кулонометрия, электрогравиметрия.

К методам, не связанным с протеканием электрохимических реакций на электродах, относятся кондуктометрия, осциллометрия и диэлектрометрия.

С изменением структуры и свойств *двойного электрического слоя* (ДЭС) на границе «электрод/раствор» связан электросорбционный анализ.

Под *электрохимической реакцией* понимают гетерогенную реакцию на электроде, при которой ионы или электроны переходят через границу раздела фаз, обуславливая протекание электрического тока.

Электрод — гетерогенная система, состоящая из двух контактирующих между собой фаз, обладающих разной формой проводимости — электронной (металл) и ионной (раствор).

При соприкосновении двух электропроводящих фаз, например, металлической пластинки и раствора, между ними возникает электрическая разность потенциалов, называемая напряжением Гальвани или *гальвани-потенциалом*. Это явление связано с ДЭС, возникающим вследствие межфазного перехода носителей заряда

(ионов, электронов) или адсорбции дипольных молекул из раствора на поверхности электрода и выхода электронного газа металла за пределы решетки положительных ионов. Величина гальвани-потенциала напрямую не может быть измерена. Но если в этот же раствор погрузить какой-либо второй электрод, на котором также устанавливается электрохимическое равновесие, то можно измерить разность гальвани-потенциалов этих двух электродов. Разность потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи называется ее *электродвижущей силой* (ЭДС, В). Электрохимическая цепь является равновесной при условии, что электрохимическое равновесие наблюдается на всех фазовых границах, а разность потенциалов на концах цепи скомпенсирована напряжением от внешнего источника тока. Если в качестве второго электрода выбрать стандартный водородный электрод (СВЭ), гальвани-потенциал которого условно принят равным нулю, то ЭДС такой электрохимической цепи будет равна электродному потенциалу первого электрода.

Характеристикой электрода является его электродный потенциал, величина которого определяется природой и активностью (a_i) потенциалопределяющих ионов, находящихся в растворе, в соответствии с уравнением Нернста:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \sum (v_i \ln a_i),$$

где v_i — стехиометрические коэффициенты компонентов электродной реакции, взятые со знаком «−» для исходных компонентов и со знаком «+» для продуктов электродной реакции при условии записи реакции в форме восстановления; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — температура, град. К; n — число электронов, участвующих в реакции; F — постоянная Фарадея, Кл/моль; E^0 — стандартный электродный потенциал, В, т. е. потенциал при активностях потенциалопределяющих ионов, равных единице.

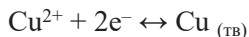
При подстановке постоянных величин и замене натурального логарифма на десятичный для 25 °С уравнение Нернста приобретает вид

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \sum (v_i \lg a_i).$$

3.1.1. Классификация электродов

По химической природе веществ, участвующих в электродном процессе, электроды подразделяются на электроды первого, второго рода и окислительно-восстановительные электроды.

Электродом первого рода называют систему, состоящую из металла, опущенного в раствор соли этого металла. Восстановленной формой здесь является металл, а окисленной формой — ионы этого металла. Для равновесия



схему электрода записывают как $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$. Активность твердой фазы не учитывают, и уравнение электродного потенциала имеет вид

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}.$$

Электроды первого рода обратимы по катиону.

Электродом второго рода называют систему, в которой металл, покрытый слоем его труднорастворимой соли (или оксида), опущен в раствор, содержащий анионы этой соли (или ионы OH^- для оксида). Восстановленная форма здесь представлена металлом и анионом, а окисленная — труднорастворимой солью этого металла. Так, для хлоридсеребряного электрода (ХСЭ, рис. 3.3) существует равновесие

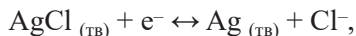


схема электрода записывается как $\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}$.

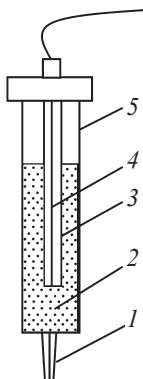


Рис. 3.3. Схема конструкции ХСЭ:

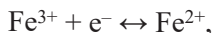
- 1 — капилляр, заполненный асбестовым волокном;
- 2 — насыщенный раствор KCl;
- 3 — трубка с пастой AgCl и насыщенным раствором KCl;
- 4 — серебряная проволока;
- 5 — стеклянный корпус

Поскольку Ag и AgCl присутствуют в твердых фазах, их активности принимаются равными единице, и уравнение электродного потенциала имеет вид

$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag, Cl}^-}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Электроды второго рода обратимы по аниону.

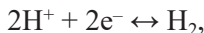
Окислительно-восстановительные электроды (ОВЭ) — системы, в которых поверхность электрода, опущенного в раствор, служит лишь обменной базой для передачи электронов между окисленной и восстановленной формами растворенного вещества. Сам электрод не принимает непосредственного участия в электродном процессе. ОВЭ чувствительны к наличию в растворе любой О-В (редокс-) системы. Они изготавливаются из инертного материала: платины, золота, иридия, палладия, графита, стеклоуглерода. Типичная система ОВЭ: в растворе присутствуют окисленная и восстановленная формы вещества, например



с гладкой платиной в качестве базы переноса электронов. Схема электрода записывается как $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$. Уравнение электродного потенциала имеет вид

$$E = 0,771 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Среди ОВЭ выделяют газовые электроды, например, водородный или хлорный электроды. В *водородном электроде* (ВЭ) пластина из платинированной платины (покрытой платиновой чернью), опущенная в раствор кислоты, омывается током газообразного водорода. Равновесию



которое устанавливается на электроде, соответствует уравнение электродного потенциала

$$E = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} - \frac{0,059}{2} \lg P_{\text{H}_2},$$

где P — парциальное давление газообразного водорода, атм.

ВЭ в его стандартном состоянии ($P_{\text{H}_2} = 1,0$ атм, $a_{\text{H}^+} = 1,0$ моль/дм³) называется *стандартным водородным электродом* (СВЭ), используемым в электрохимических цепях для измерения электродных потенциалов в качестве электрода сравнения, его потенциал условно принят равным нулю. Электрохимическую цепь, включающую СВЭ и, например, электрод первого рода, записывают в виде схемы:



потенциал такой цепи (или ЭДС) равен:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} - E_{\text{СВЭ}},$$

но $E_{\text{СВЭ}} = 0$ В, следовательно, $\text{ЭДС} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$.

По функциональному назначению электроды подразделяются на индикаторные (рабочие), сравнения и вспомогательные.

Рабочий электрод (РЭ) — это электрод, потенциал которого прямо или косвенно связан с активностью ионов анализируемого компонента раствора. При помощи этого электрода проводят электрохимические измерения и получают требуемую аналитическую информацию.

Электрод сравнения (ЭС) обладает постоянным, достаточно стабильным потенциалом. Это электрод, относительно которого измеряют потенциал РЭ. В качестве электрода сравнения в большинстве случаев используют электроды второго рода — ХСЭ, каломельный, ртутно-сульфатный. Эталонном электродом сравнения с нулевым потенциалом служит СВЭ.

Вспомогательный электрод в трехэлектродной ячейке выполняет роль источника или стока электронов, обеспечивая возможность протекания электрического тока через ячейку при неравновесных измерениях.

3.1.2. Потенциометрический анализ

Потенциометрия объединяет методы определения концентрации (активности) ионов в растворе, основанные на измерении разности потенциалов между электродами, опущенными в анализируемый раствор.

Различают прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование. При *прямой потенциометрии* сравнивают потенциалы индикаторного электрода в анализируемом и стандартном растворах, измеренные относительно одного и того же электрода сравнения, потенциал которого в процессе измерений остается неизменным. По величине потенциала индикаторного электрода вычисляют активность (концентрацию) анализируемых ионов.

Потенциометрическое титрование относится к методам индикации завершения аналитической реакции в растворе, которое сопровождается резким изменением величины ЭДС электрохимической ячейки с исследуемым раствором. По количеству реагента, затраченного на реакцию, рассчитывают содержание анализируемого компонента в растворе.

В прямой потенциометрии используют металлические (электроды первого рода) и ионоселективные (мембранные) электроды, потенциалы которых воспроизводимо и предсказуемо отражают активность лишь определяемых ионов и не реагируют на другие ионы, присутствующие в растворе. К металлическим электродам, удовлетворяющим этим требованиям, относятся электроды из Ag, Cu, Hg, Pb, Cd. В то же время электроды из Fe, Ni, Co, W, Cr не дают воспроизводимых результатов из-за структурных деформаций и образования оксидных слоев на поверхности.

Ионоселективные электроды (ИСЭ) подразделяются на стеклянные электроды, электроды с жидкими, твердыми (или осадочными) и газочувствительными мембранами. ИСЭ функционируют благодаря переносу ионов через полупроницаемую мембрану, т. е. они обладают ионной проводимостью. Конструктивно ИСЭ состоит из ионоселективной мембраны, внутреннего раствора и внутреннего электрода сравнения, обычно ХСЭ. При погружении мембранного электрода в анализируемый раствор и замыкании электрической цепи в ячейке через внешний ЭС перенос заряда во внутренний раствор осуществляется селективно проникающими через мембрану ионами исследуемого раствора.

Следовательно, селективность мембранного электрода к данному сорту ионов определяется не процессом переноса электронов

на внутреннем электроде сравнения, а *механизмом переноса ионов через мембрану*. И в этом смысле важно, чтобы концентрация ионов — переносчиков заряда через мембрану и концентрация анализируемых ионов были связаны между собой определенным равновесием.

Среди мембранных электродов наиболее употребительным является *стеклянный электрод* (СтЭ) с водородной функцией, широко используемый для измерения рН растворов.

При измерении разности потенциалов в прямой потенциометрии необходимо поддерживать химическое равновесие в электрохимической ячейке. Это означает, что во время измерений через ячейку не должен протекать ток или он должен быть настолько мал, чтобы не изменять химического равновесия во время проведения измерений. Для выполнения этого условия в потенциометрии используются потенциометры с высоким входным сопротивлением порядка 10^9 – 10^{15} Ом.

Общий ток, протекающий по цепи, зависит от внутреннего (R_j) и внешнего (R_a) сопротивлений согласно уравнению

$$I = \frac{\text{ЭДС}}{R_a + R_j}.$$

ЭДС электрохимической ячейки равна: $\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$.

Напряжение (U), снимаемое с ячейки во внешнюю цепь при отборе тока, меньше ЭДС ячейки на величину падения напряжения в ячейке:

$$U = \text{ЭДС} - I R_j,$$

следовательно,

$$U = \text{ЭДС} - \frac{\text{ЭДС} \cdot R_j}{R_a + R_j},$$

откуда

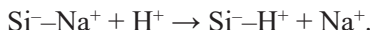
$$U = \frac{\text{ЭДС} \cdot R_a}{R_a + R_j}.$$

В условиях измерения R_a соответствует входному сопротивлению потенциометра, и если $R_a \gg R_j$, то ЭДС ячейки определяется практически как $U = \text{ЭДС}$.

Определение pH с применением стеклянного электрода

Для определения активности ионов водорода можно использовать различные электродные системы, чувствительные к изменению pH. Прежде всего, это стеклянный электрод (СтЭ) (рис. 3.4), ВЭ, хингидронный и сурьмяно-оксидный электроды.

СтЭ почти полностью вытеснил все другие датчики для измерения pH водных и некоторых неводных систем. При погружении в раствор в поверхностных гидратированных слоях мембраны СтЭ идет обмен между ионами натрия, слабо связанными с силикатным каркасом, и ионами водорода, находящимися в растворе:



Электрод приобретает водородную функцию:

$$E_{\text{СтЭ}} = G + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = G - 0,059 \text{ pH},$$

где величина G включает потенциалы внутреннего ЭС и жидкостного соединения на внутренней межфазной границе.

При определении pH измеряется потенциал ячейки, включающей СтЭ в качестве индикаторного электрода и внешний электрод сравнения, например, ХСЭ. Схема электрохимической цепи:



ЭДС данной электрохимической цепи:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{ХСЭ}} - E_{\text{СтЭ}} = E_{\text{ХСЭ}} - G + 0,059 \text{ pH},$$

откуда

$$\text{pH} = \frac{\text{ЭДС} - E_{\text{ХСЭ}} + G}{0,059} = \frac{\text{ЭДС} - K}{0,059}.$$

Шкала прибора градуируется в милливольтгах (мВ) и единицах pH. Определение константы K и настройку прибора проводят по стандартным буферным растворам с известным pH.

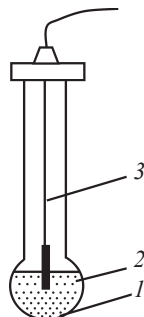


Рис. 3.4. Схема конструкции СтЭ:

1 — тонкостенная мембрана из Na-стекла; 2 — раствор HCl ($0,1 \text{ моль/дм}^3$); 3 — серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра

Потенциометрическое титрование

Титрование с потенциометрической индикацией ТЭ применимо для всех типов химических реакций в растворе. Для успешного проведения титрования необходимо, чтобы химическая реакция проходила стехиометрично, а электродная система резко реагировала на момент завершения реакции титрования.

При потенциометрическом титровании можно контролировать весь ход титрования, фиксируя показания потенциала ячейки после добавления очередной порции титранта. Титрование можно вести с одним или двумя РЭ без прохождения тока через ячейку или при небольшом контролируемом токе.

При титровании без тока с одним РЭ конечную точку титрования определяют по интегральной кривой титрования (рис. 3.5, кривая 1), дифференциальной (рис. 3.5, кривая 2) или дважды дифференциальной (рис. 3.5, кривая 3) кривой титрования.

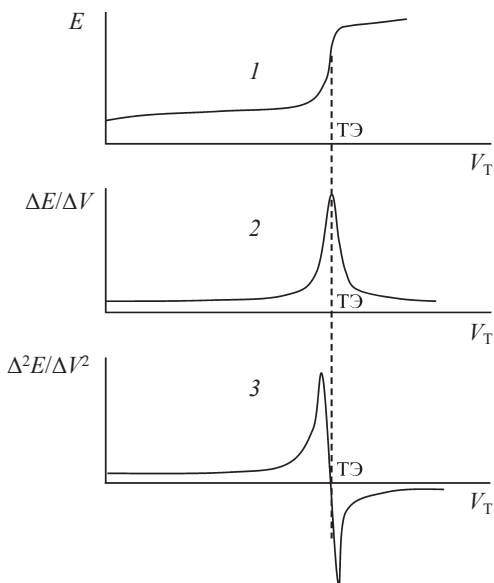


Рис. 3.5. Определение ТЭ по интегральной (1) кривой потенциометрического титрования, по ее первой (2) и второй (3) производной

Иногда применяют метод титрования до заданного потенциала. Если применить вариант с двумя неполяризованными РЭ (без наложения внешнего тока), то эти электроды должны отличаться по природе или состоянию поверхности. Например, используют такие пары электродов: Pt–W, Pt–C, Pt–Al. На электродах из разных материалов или с разным состоянием поверхности смешанный потенциал, возникающий вблизи ТЭ, будет принимать различные значения, и появится возможность измерения разности потенциалов между двумя этими электродами. Такое явление наблюдают, например, при титровании железа дихроматом калия с использованием платинового и палладиевого электродов (рис. 3.6).

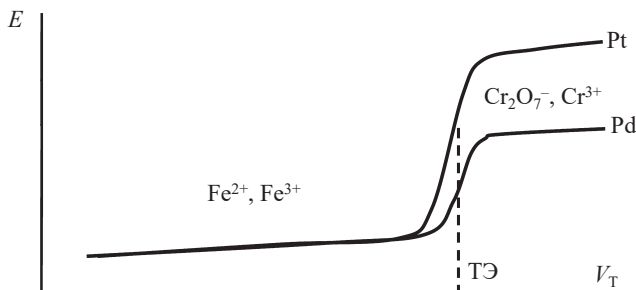


Рис. 3.6. Титрование железа (II) дихроматом калия с платиновым и палладиевым электродами

При поляризации одного или обоих электродов небольшим постоянным током возможности потенциометрического титрования значительно расширяются, поскольку можно титровать необратимые системы. Обратимость электрохимической реакции основывается на критерии обратимости переноса электронов. *Обратимым* называется процесс, в котором отсутствует заметное перенапряжение при переносе заряда, т. е. протекание электрохимической реакции при пропускании тока не вызывает сдвига равновесного значения электродного потенциала. Плотность тока при этом должна быть достаточно мала, чтобы не учитывать концентрационную поляризацию.

При пропускании через ячейку небольшого тока разность потенциалов анодного и катодного процессов ($E_a - E_k$) в обратимой

системе (рис. 3.7, кривая 1) мала ($< 0,2$ В), а в необратимой (рис. 3.7, кривая 2) – значительно больше ($> 2,0$ В).

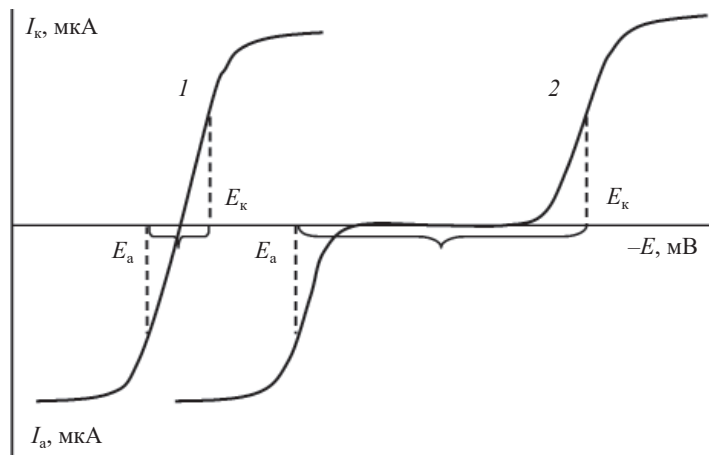
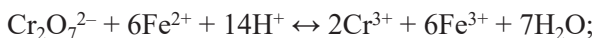


Рис. 3.7. Вольтамперные кривые для обратимой (1) и необратимой (2) электрохимической системы

При титровании под током возможно несколько вариантов, от выбора которых зависит вид кривой титрования:

1-й — необратимая система титруется обратимой (рис. 3.8, кривая 1), например, титрование дихромата калия раствором Fe^{2+} :



2-й — обратимая система титруется необратимой (рис. 3.8, кривая 2), например, титрование Fe^{2+} перманганатом калия:



3-й — обратимая система титруется обратимой (рис. 3.8, кривая 3), например, титрование Fe^{2+} раствором церия (IV):



Во всех случаях титрования важно представлять себе, что до и после ТЭ электроды реагируют на различные электрохимические системы. Вычисление результатов титрования проводят

по известным формулам в зависимости от способа титрования — прямого, обратного или по замещению.

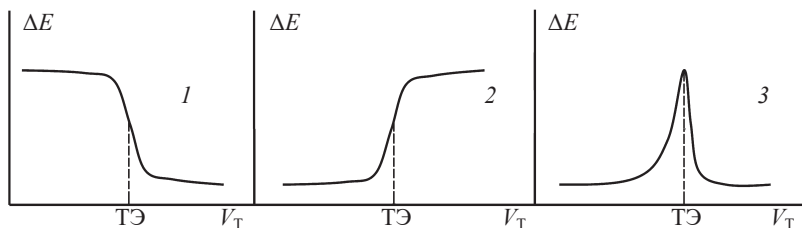


Рис. 3.8. Виды кривых потенциометрического титрования
(пояснения в тексте)

Потенциометрический метод широко применяется в количественном анализе, для определения констант диссоциации кислот и оснований, произведения растворимости малорастворимых соединений, констант устойчивости комплексных соединений, стандартных и реальных потенциалов.

3.1.3. Кулонометрический анализ

Методы кулонометрии основаны на измерении количества электричества, затраченного на окисление или восстановление на электроде определяемого вещества (ОВ) или на генерацию другого компонента раствора, реагирующего с ОВ в строго стехиометрическом отношении. В первом случае — это методы *прямой кулонометрии*, во втором — методы *кулонометрического титрования*. В обоих случаях выполнение анализа может проводиться в *потенциостатическом режиме*, т. е. в режиме поддержания постоянного потенциала РЭ, или в *гальваностатическом режиме*, когда контролируется сила тока электролиза. Связь между массой (m , г) электрохимически превращенного на электроде вещества и количеством электричества (Q , Кл), затраченного на это превращение, устанавливается объединенным законом Фарадея:

$$m = \frac{QM}{Fn},$$

где M — атомная или молекулярная масса ОВ, г/моль; n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции на электроде; F — постоянная Фарадея.

Независимо от техники выполнения анализа, основной проблемой в кулонометрии является создание условий электролиза, обеспечивающих 100 %-ный выход по току. *Выход по току* (η , %) определяют как отношение массы выделенного на электроде вещества к теоретически рассчитанному ее количеству на основании закона Фарадея:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}} F n \cdot 100}{QM}.$$

При *потенциостатическом режиме* на электроде обеспечивается протекание строго определенной реакции, но сила тока падает во времени по экспоненциальному закону:

$$I = I^0 e^{-k\tau},$$

что затягивает время электролиза.

В методе прямой кулонометрии время электролиза ограничивают моментом, когда сила тока (I) станет меньше первоначальной (I^0) примерно в 10^3 раз.

При *кулонометрическом титровании* в раствор добавляют некоторый избыток реагента, из которого *генерируется* титрант. В условиях поддержания постоянного потенциала количество электричества определяется из выражения

$$Q = \int_{\tau=0}^{\tau} I d\tau.$$

Гальваностатический режим используется наиболее широко в методах кулонометрического титрования, обеспечивая легкость определения количества электричества, затраченного на генерацию титранта,

$$Q = I \tau.$$

При четком фиксировании ТЭ (визуальном, потенциостатическом, амперометрическом или фотометрическом) достигается высокая точность определения очень малых концентраций

(10^{-6} – 10^{-9} моль/дм³). Чтобы избежать смещения потенциала и тем самым предотвратить протекание побочных реакций, реагент, из которого генерируется титрант, берется в большом избытке, в несколько раз превышающем концентрацию ОВ. При небольшом избытке реагента предельный ток становится меньше заданного, что приводит к сдвигу потенциала (рис. 3.9, а). Во втором случае (рис. 3.9, б) предельный ток сохраняется выше заданного, потенциал электрода остается стабильным.

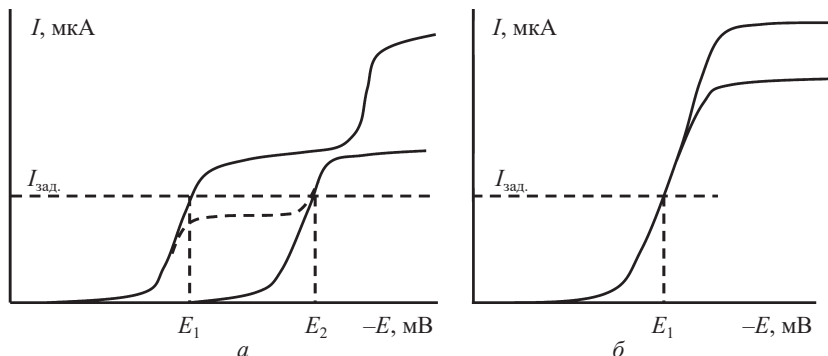


Рис. 3.9. Вольтамперные характеристики реагента, из которого генерируется титрант, взятый в недостатке (а) и избытке (б)

Масса оттитрованного ОВ (г)

$$m_x = \nu M_{1/zx},$$

где $\nu = Q/F$ — электрохимический эквивалент, моль; $M_{1/zx}$ — молярная масса эквивалента ОВ, г/моль.

Гальваностатический режим при прямой потенциометрии используется, в частности, для определения состава поверхностных слоев (метод *хронопотенциометрии*). При выбранной силе тока поверхностный слой диоксида металла восстанавливается во времени τ_1 при потенциале E_1 до оксида (рис. 3.10, а, б). Когда большая часть диоксида восстановится, произойдет сдвиг потенциала до E_2 и начнется восстановление оксида металла до металла. При достижении времени τ_2 на поверхности металла начнется процесс выделения водорода.

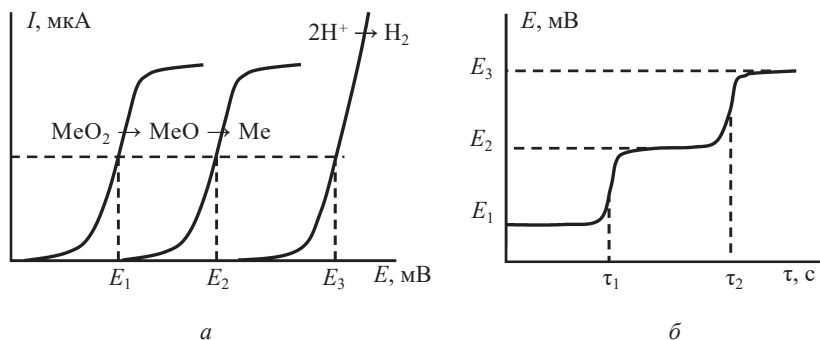


Рис. 3.10. Анализ поверхностных слоев в гальваностатическом режиме при прямой кулонометрии (пояснения в тексте)

Принципиальная схема установки для кулонометрического титрования представлена на рис. 3.11. Чтобы не происходило обратного процесса окисления или восстановления генерируемого компонента на вспомогательном электроде, катодное и анодное пространства разделяют пористой диафрагмой.

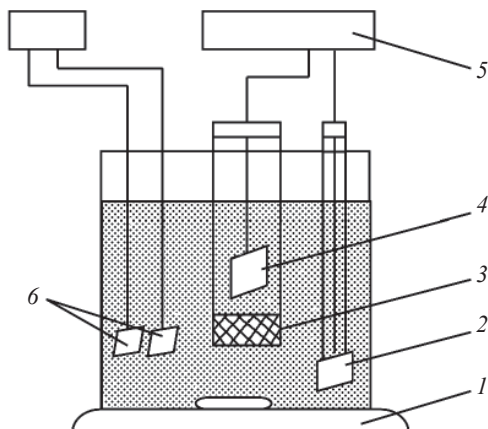
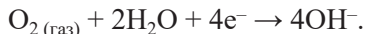


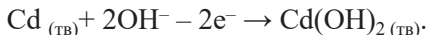
Рис. 3.11. Принципиальная схема установки для кулонометрического титрования:

1 — магнитная мешалка; 2 — рабочий генераторный электрод; 3 — пористая диафрагма; 4 — вспомогательный электрод; 5 — потенциостат; 6 — электроды индикаторной цепи

Пример. Для определения содержания кислорода в потоке легкого углеводорода последний барботировали через губчатый серебряный электрод, на котором протекала катодная реакция восстановления кислорода по уравнению



Анодом служила кадмиевая пластинка, на которой протекала реакция окисления кадмия по уравнению



Электролит — 25 %-ный раствор КОН. Плотность углеводородного газа 0,00160 г/см³. Электролиз проходил без наложения внешнего тока. На 20,0 дм³ раствора пробы израсходовали 3,18 Кл электричества. Следует рассчитать процентное содержание кислорода в пробе.

Решение. Используем формулы закона Фарадея и расчета массовой доли ОВ в растворе:

$$\omega(\text{O}_2) = \frac{QM_{\text{O}_2} \cdot 100}{F n p V} = \frac{3,18 \cdot 32 \cdot 100}{96485 \cdot 4 \cdot 1,6 \cdot 20} = 8,24 \cdot 10^{-4} \, \%.$$

3.1.4. Кондуктометрия

Этот метод относится к ЭМА, основанным на измерении электропроводности растворов электролитов (от англ. *conductivity* — электропроводность).

Электропроводность — способность электролитов проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Носителями тока в растворах электролитов являются положительно и отрицательно заряженные ионы (катионы и анионы), которые существуют в растворе вследствие электролитической диссоциации молекул. Ионная электропроводность, в отличие от электронной, характерной для металлов, сопровождается переносом вещества к электродам с образованием вблизи них новых химических соединений. Общая проводимость раствора состоит из проводимости катионов и анионов, которые под действием внешнего электрического

поля движутся в противоположных направлениях. Доля общего количества электричества Q (или тока I), переносимого отдельными ионами, называется *числами переноса* (t_i), сумма которых для всех видов ионов, участвующих в переносе, равна единице:

$$\Sigma t_+ + \Sigma t_- = 1,$$

$$t_i = \frac{Q_i}{Q} = \frac{I_i}{I}, \quad \text{так как } Q = I \tau.$$

Количественно *электропроводность* W , $1/\text{Ом} = \text{См}$ (сименс), равна величине, обратной сопротивлению R , Ом:

$$W = 1/R.$$

Она зависит от концентрации электролита, заряда и подвижности ионов. При прохождении тока сопротивление раствора R прямо пропорционально расстоянию между электродами ℓ (см) и обратно пропорционально площади поперечного сечения раствора S (см²), находящегося между электродами:

$$R = \rho \frac{\ell}{S}.$$

Коэффициент пропорциональности ρ (см/См), равный сопротивлению раствора при $\ell = 1$ см и $S = 1$ см², называется *удельным сопротивлением*. Величина, обратная ρ , — это *удельная электропроводность* χ , См/см:

$$\chi = \frac{1}{\rho}.$$

Проводимость характеризуют также *эквивалентной электропроводностью* λ , См · см²/моль, — проводимостью раствора, содержащего 1 моль эквивалентов вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см. Величина λ связана с удельной электропроводностью χ соотношением

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 10^3}{C_{1/2}},$$

где $C_{1/2}$ — молярная концентрация эквивалента вещества, моль/дм³.

Эквивалентная электропроводность зависит от природы растворенного вещества и растворителя, структуры раствора, а также от концентрации, температуры и давления.

Предельно разбавленному раствору, в котором все молекулы диссоциированы на ионы, соответствует предельное значение λ_{∞} . В соответствии с *законом Кольрауша* (1879; другое название — *закон независимого движения ионов*) предельная эквивалентная электропроводность λ_{∞} равна сумме предельных эквивалентных электропроводностей отдельных катионов и анионов (это справочные величины для данного типа ионов):

$$\lambda_{\infty} = \sum \lambda_{\infty+} + \sum \lambda_{\infty-}.$$

Эквивалентная электропроводность отдельного иона пропорциональна его подвижности (u , см/с) в растворе:

$$\lambda_{\infty i} = u_i z_i F,$$

где z_i — заряд i -го иона; F — число Фарадея.

С увеличением концентрации разбавленных растворов слабых электролитов значение λ уменьшается и описывается *законом разведения Оствальда* (1888):

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{C},$$

где $a = \text{const}$. Чем меньше C , тем больше λ , при C_{\min} значение λ становится равным λ_{∞} . Теоретически выведенный закон разбавления подтвержден опытным путем.

С ростом температуры на 1 °С эквивалентная электропроводность электролитов растет на 2–2,5 % по уравнению

$$\lambda_{\infty(T)} = \lambda_{\infty(25^{\circ}\text{C})} (1 + \beta)(T - 25),$$

где β — эмпирический коэффициент, зависящий от природы ионов вещества и растворителя.

В среднем для различных ионов при комнатной температуре в водных растворах значения λ_{∞} находятся в диапазоне 30–70 См·см²/моль, но для ионов H^+ и OH^- они значительно выше, а именно: $\lambda_{\infty}(\text{H}^+) = 362$ и $\lambda_{\infty}(\text{OH}^-) = 205$ См·см²/моль.

По значениям эквивалентной электропроводности можно рассчитывать (для разбавленных растворов):

1) степень диссоциации слабых электролитов и концентрацию ионов в них:

$$\alpha = \frac{\lambda_{\text{эксп}}}{\lambda_{\infty}}, \quad \text{где } \lambda_{\infty} = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-} \text{ (из справ. табл.)}, \text{ и } C = \alpha \cdot C_{\text{эл}};$$

2) константы диссоциации слабых электролитов:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda)};$$

3) эквивалентную растворимость малорастворимых соединений, моль/дм³:

$$S_{1/2} = \frac{\chi_{\text{соли}} \cdot 10^3}{\lambda_{\infty}}.$$

Измерение сопротивления в кондуктометрии проводят с использованием омметров, кондуктометров, мостов переменного тока, основной схемой которых является *мост Уитстона* (рис. 3.12).

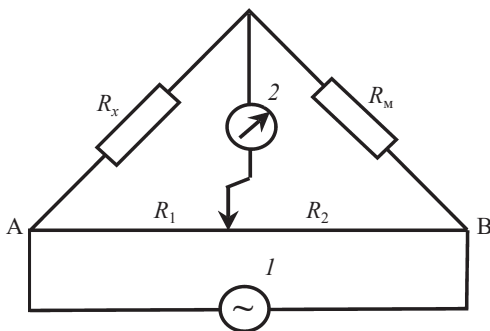


Рис. 3.12. Схема моста Уитстона:

R_x — активное сопротивление раствора; R_1 и R_2 — сопротивления, задаваемые реохордом АВ; R_m — магазин сопротивлений; I — источник переменного электрического тока; 2 — гальванометр

Реохордное сопротивление устанавливают таким образом, чтобы в диагонали с гальванометром (2) ток равнялся нулю. Зная R_1 , R_2 и R_m , определяют R_x :

$$R_x = R_m \frac{R_1}{R_2}.$$

Существует несколько классификаций методов кондуктометрии:

- *прямая и косвенная* (кондуктометрическое титрование — КдМТ);
- *постояннотоковая и переменнотокковая*. Переменнотокковая (для исключения явлений электролиза) кондуктометрия может быть *низкочастотной* (частота тока $< 10^5$ Гц) или *высокочастотной* (частота тока $> 10^5$ Гц);
- *контактная и бесконтактная* (в зависимости от наличия или отсутствия контакта между электролитом и входными цепями измерительного прибора).

Наиболее распространены контактный низкочастотный и бесконтактный высокочастотный методы кондуктометрии. Контактные методы измерения проводят с помощью контактных ячеек (рис. 3.13) с жестко закрепленными (*а*) или погружными (*б*) электродами. При этом используют электроды из Pt, Ti, нержавеющей стали и др. Для измерения χ растворов с высокой концентрацией электролита (10^{-2} – 10^{-3} моль/дм³) применяют платинированные электроды с развинутой поверхностью.

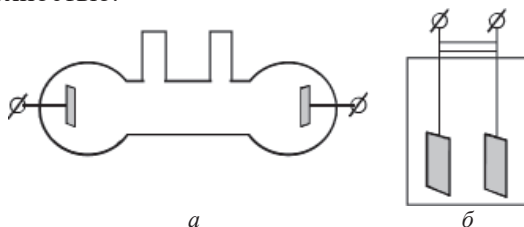


Рис. 3.13. Контактные кондуктометрические ячейки:

а — с жестко закрепленными электродами; *б* — с погружными электродами

Кондуктометрические ячейки характеризуются так называемой константой ячейки ($K_{\text{яч}}$), зависящей от площади электродов, расстояния между ними, формы сосуда и объема раствора, проводящего ток. Ее определяют экспериментально по растворам с известной удельной электропроводностью, например, для раствора KCl концентрации 1 моль/дм³ при 18 °С $\chi = 0,09827$ См/см. Измерив $\chi_{\text{эксп}}$, рассчитывают истинное значение $\chi_{\text{ист}}$ по формуле

$$\chi_{\text{ист}} = \chi_{\text{эксп}} \cdot K_{\text{яч}}.$$

Методом *прямой кондуктометрии* непосредственно определяют концентрацию раствора электролита по удельной электропроводности χ . Метод применяется для анализа разбавленных растворов, для которых всегда наблюдается линейная зависимость между C и χ . В случае концентрированных растворов линейность нарушается (рис. 3.14), сперва электропроводность растет за счет увеличения числа ионов, а потом падает из-за возрастания сил межйонного взаимодействия, увеличения вязкости раствора и уменьшения скорости движения ионов.

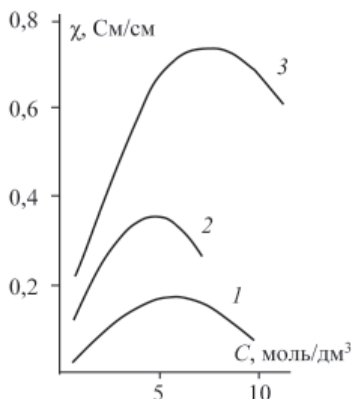


Рис. 3.14. Зависимость удельной электропроводности от концентрации для электролитов:

1 — NaCl; 2 — NaOH; 3 — H₂SO₄

Определение веществ в присутствии других электролитов возможно, если концентрации последних постоянны.

Прямая кондуктометрия слабо селективна и используется в основном тогда, когда нужно определить только общую концентрацию ионов в растворе. На методе прямой кондуктометрии основаны конструкции *солемеров* и других кондуктометрических устройств, позволяющих определять олеум, а также различные соли в минеральной, речной и морской воде, физиологических жидкостях, контролировать очистку воды, промывку осадков, оценивать

качество вин, соков и других напитков, чистоту органических растворителей, газов, твердых солей, текстильных материалов, почвы и т. д. Часто анализируемые образцы предварительно сжигают, а выделяющиеся газы поглощают подходящими растворами. По электропроводности поглотителей определяют количество газов (в частности, CO₂, NO₂, SO₂) и, следовательно, содержание соответствующих элементов (C, N, S) в металлах, сплавах и органических соединениях.

Методами КдМТ можно проводить исследования смесей электролитов, когда наряду с электропроводностью растворов

измеряют рефракцию, вязкость, pH, плотность и другие величины. По совокупности всех экспериментальных данных определяют количественный состав смеси. Кондуктометрическое титрование основано на измерении χ раствора при протекании химических реакций и связано с изменением концентрации ионов различной подвижности в ходе титрования. КдМТ проводят в водных, водно-органических и неводных средах. Кривые титрования, представляющие собой зависимости χ от объема прибавленного титранта, имеют вид пересекающихся в ТЭ прямых (рис. 3.15).

При титровании смесей электролитов число изломов равно числу определяемых компонентов, взаимодействующих с титрантом. Форма кривых может быть разной.

При титровании сильной кислоты HCl раствором NaOH (рис. 3.15, кривая 1): до ТЭ уменьшается концентрация ионов H^+ с большой подвижностью, после ТЭ растут концентрации $[Na^+]$ и $[OH^-]$, концентрация $[Cl^-]$ остается постоянной и не влияет на ход кривой титрования.

При титровании слабой кислоты CH_3COOH раствором NaOH (рис. 3.15, кривая 2): до ТЭ растут концентрации $[Ac^-]$ и $[Na^+]$, а после ТЭ растут концентрации $[Na^+]$ и $[OH^-]$, угол наклона стал круче, так как появились ионы OH^- , подвижность которых больше, чем подвижность ионов Ac^- и Na^+ .

КдМТ может быть основано на различных реакциях. Наиболее широко используются реакции *нейтрализации*. Так, разработаны методы определения кислот и оснований, солей слабых кислот или оснований в водных средах. При титровании сильными основаниями сильных или слабых кислот χ до ТЭ соответственно понижается (так как высокоподвижные ионы H^+ заменяются менее подвижными

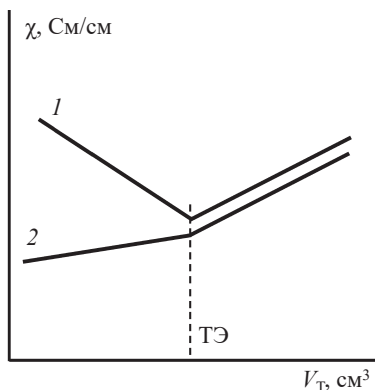
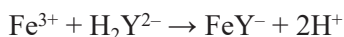


Рис. 3.15. Кривые кондуктометрического титрования сильной (1) и слабой (2) кислот сильным основанием

катионами титранта) или увеличивается (в результате диссоциации соли) (рис. 3.15). При титровании солей χ до ТЭ сравнительно мало изменяется, так как подвижности заменяющих друг друга ионов близки. При избытке сильного основания (во всех случаях) после ТЭ χ резко увеличивается. Поэтому возможен анализ смесей солей с кислотами или основаниями, содержащих от 2 до 5 компонентов.

При КдМТ, основанном на *комплексобразовании*, катионы (например, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , ионы редкоземельных элементов) титруют анионами ЭДТА, а также тартрат-, оксалат-, цитрат- или цианид-ионами. Для титрования по уравнению



до ТЭ концентрация $[\text{H}^+]$ растет, а после ТЭ уменьшается из-за их связывания анионами H_2Y^{2-} , добавленными в избытке (рис. 3.16,

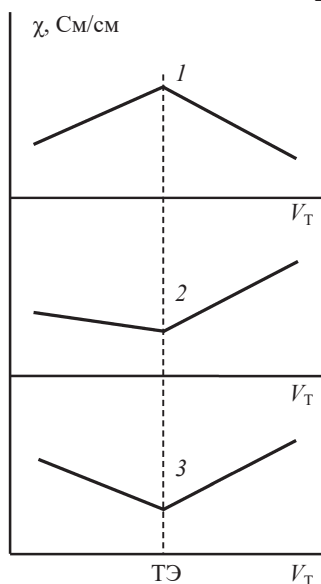
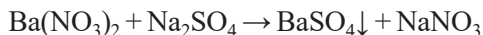


Рис. 3.16. Кривые комплексонометрического (1, 2) и осадительного (3) кондуктометрического титрования

кривая 1).

Для титрования по уравнению $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{CaY}^{2-} + 2\text{H}^+$ ($\text{pH} = 10$) до и после ТЭ концентрация ионов H^+ остается постоянной, так как используется буфер, вклад ионов Ca^{2+} небольшой ($\lambda_{\infty}(\text{Ca}^{2+}) = 60 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$), а после ТЭ растет концентрация $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ (рис. 3.16, кривая 2).

Реакции *осаждения* применяют для кондуктометрического определения как анионов, так и катионов. Например, раствором AgNO_3 оттитровывают ионы Cl^- , Br^- , I^- , CN^- ; раствором $\text{Ba}(\text{OCOCH}_3)_2$ или BaCl_2 — ионы SO_4^{2-} и CrO_4^{2-} ; раствором $\text{Th}(\text{NO}_3)_3$ — ионы F^- , SiF_6^{2-} ; раствором Na_2SeO_3 — ионы Mn^{2+} , Co^{2+} . Для титрования по уравнению



до ТЭ ионы Ba^{2+} заменяются на чуть менее подвижные ионы Na^+ ($\lambda_{\infty}(\text{Ba}^{2+}) = 66 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$; $\lambda_{\infty}(\text{Na}^+) = 50,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$), а после ТЭ растут концентрации $[\text{Na}^+]$ и $[\text{NO}_3^-]$, так как NaNO_3 — соль, являющаяся сильным электролитом (рис. 3.16, кривая 3).

Методы КдМТ, основанные на ОВР, используются редко.

Бесконтактные методы в кондуктометрии применяются для *относительных* измерений электропроводности, главным образом при высокочастотном титровании (ВЧТ). Измерения проводят с применением емкостных (C -) или индуктивных (L -) ячеек, представляющих собой сосуды из диэлектрика, которые имеют с внешней стороны не менее двух металлических электродов из Cu или Al (рис. 3.17, *а*) или помещены в магнитное поле катушки индуктивности (рис. 3.17, *б*). Электроды емкостной ячейки или катушка индуктивности соединяются с высокочастотным генератором. Индуктивные ячейки используют обычно для измерения сравнительно высокой электропроводности, а емкостные — для измерения низкой электропроводности.

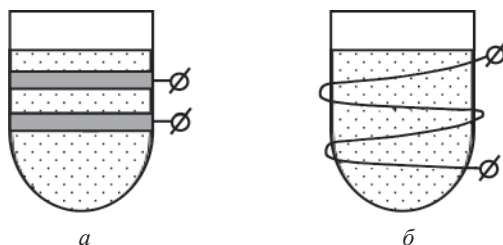


Рис. 3.17. Емкостная (*а*) и индуктивная (*б*) кондуктометрические ячейки

В L -ячейке меняющийся состав раствора вызывает изменение индуктивности, что легко фиксируется микроамперметром. В C -ячейке меняющийся состав раствора вызывает изменение диэлектрической проницаемости ϵ , что влечет за собой изменение рабочей частоты генератора ω , этот сдвиг частоты и фиксируют.

Поясним, откуда взялись емкость и индуктивность. На практике электропроводность электролита при токе высокой частоты обусловлена не только реальным перемещением зарядов, но и потерями

электрической энергии в данных ячейках. Это отражается на *реактивной* составляющей полного сопротивления (импеданса Z) цепи и соответственно электропроводности:

$$\lambda = \lambda_{\text{акт}} + j \lambda_{\text{реакт}}$$
$$\lambda_{\text{реакт}} = \lambda_C + \lambda_L = C \omega + L/\omega,$$

где $\lambda_{\text{акт}}$ — активная эквивалентная электропроводность раствора, связанная с омическим сопротивлением раствора; C — емкость; L — индуктивность; ω — частота генератора; величина $j = \sqrt{-1}$.

При высоких частотах в растворе играют роль *молекулярная и ориентационная поляризация*. Молекулы становятся диполями, которые ориентируются в растворе вдоль электрического поля, что вызывает появление кратковременного *тока смещения* и изменение диэлектрической и магнитной проницаемости раствора.

Чувствительность измерения повышается в C -ячейках при использовании в качестве материала сосуда диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью, уменьшении толщины стенок сосуда и увеличении площади электродов, а в L -ячейках — с увеличением объема пробы.

Кривые ВЧТ имеют такой же вид, как и кривые обычного кондуктометрического титрования.

Бесконтактные методы уступают контактными по точности, но превосходят их по чувствительности. Кроме того, из-за отсутствия взаимодействия материала электрода с исследуемой средой эти методы позволяют проводить измерения в областях высоких и низких температур, в агрессивных средах, в замкнутых объемах. Они применяются для детектирования веществ в хроматографии, в экспресс-анализе органических соединений, воздуха и промышленных газов, для анализа химических реактивов, контроля качества лекарственных средств в запаянных ампулах, для изучения комплексообразования, гидролиза и фазовых переходов.

К достоинствам кондуктометрии относят высокую чувствительность ($\text{PrO} \sim 10^{-4} - 10^{-5}$ моль/дм³), высокую точность (относительная погрешность определения 0,1–2,0 %), простоту методик анализа, доступность аппаратуры, возможность исследования

окрашенных и мутных растворов, возможность автоматизации анализа.

Недостатком кондуктометрии является низкая селективность, метод зачастую дает информацию об общей проводимости электролита, связанной с содержанием всех ионов, а не отдельного типа ионов.

3.1.5. Вольтамперометрический анализ

Вольтамперометрия объединяет методы, в которых контролируемый параметр — потенциал индикаторного электрода (РЭ) — меняется во времени, а измеряемой величиной является ток, протекающий через РЭ. Сила тока в определенной области электродных потенциалов характеризует количество определяемого вещества в исследуемом растворе.

Вольтамперометрический анализ осуществляется в электролитической ячейке — электролизере, в котором подаваемая извне электрическая энергия при наложении внешнего напряжения (U) *поляризует* электроды, т. е. изменяет величины их первоначальных равновесных потенциалов. Это изменение тем больше, чем выше плотность тока на поверхности электрода. Чтобы обеспечить протекание той или иной электрохимической реакции на РЭ, он должен легко поляризоваться, и его поверхность должна быть достаточно малой (не более $0,1 \text{ см}^2$). В качестве второго электрода следует применять электрод, не поляризующийся в данных условиях, т. е. электрод с достаточно большой поверхностью, чтобы плотность тока на нем была небольшой, исключаяющей возможность его поляризации. В случае замкнутой электрической цепи в электрохимической ячейке вместо обычного закона Ома ($I = U/R$) имеет место соотношение

$$I = \frac{U - E}{R},$$

где E — противозлектродвижущая сила, В, равная разности электродных потенциалов анода и катода, $E = E_a - E_k$; R — сопротивление цепи, Ом. Противозлектродвижущая сила меньше приложенного напряжения на величину ($I R$), которая представляет собой падение напряжения в растворе электрохимической ячейки: $E = U - I R$.

Добавляя в электролизер растворы индифферентных (фоновых) электролитов, можно сделать электрическое сопротивление раствора очень малым ($< 100 \text{ Ом}$). В вольтамперметрическом анализе величина силы тока достигает лишь несколько десятков микроампер (мкА). В этих условиях величиной падения напряжения в ячейке можно пренебречь и считать, что $E = U$. Это означает, что все прикладываемое извне напряжение за вычетом разности равновесных потенциалов пойдет на поляризацию индикаторного электрода.

При проведении анализа с помощью внешнего источника тока на электроды ячейки подают постепенно увеличивающееся напряжение, измеряя при этом силу тока как функцию этого напряжения или как функцию потенциала РЭ (а это, по сути, одно и то же). При росте напряжения в определенный момент времени достигается величина потенциала, достаточная для разряда на электроде того или иного электроактивного вещества — *деполяризатора*. Этот потенциал называют *потенциалом выделения (разряда)* данного электроактивного вещества. С дальнейшим ростом потенциала электрода возникают условия для разряда ионов другого вида. Графическое изображение зависимости величины тока от прикладываемого напряжения будет представлять собой вольтамперную кривую или полярограмму (см. рис. 3.2, с. 99).

В качестве основного прибора в вольтамперметрии и в полярографии используют полярограф (рис. 3.18).

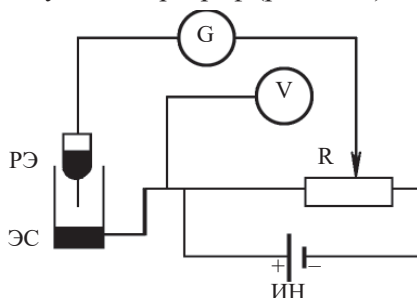


Рис. 3.18. Схема простой полярографической цепи:

ИН — источник напряжения; R — реостат; V — вольтметр; G — гальванометр; РЭ — рабочий электрод; ЭС — электрод сравнения, выполняющий функцию вспомогательного электрода

Полярограф имеет две электрические цепи: поляризующую, которая подает на полярографическую ячейку медленно нарастающее напряжение, и измерительную, которая следит за протекающим током. Поскольку РЭ имеет небольшую площадь, а ЭС — большую, то величина тока в данных условиях зависит от площади ртутного капающего электрода (РКЭ). Через цепь протекает небольшой ток, и возможность поляризации второго электрода практически исключена. Основным недостатком двухэлектродного полярографа является то, что потенциал накладывается на всю ячейку, а не на границу раздела «рабочий электрод/раствор». В результате, если омическое падение напряжения в растворе (IR) велико, что часто наблюдается в неводных средах, получаемые данные сильно искажаются. В этом случае используют трехэлектродную ячейку, которая допускает большую свободу в расположении РЭ и ЭС и сводит к минимуму влияние омического падения напряжения в растворе, так как потенциал РЭ контролируется относительно ЭС, через который ток не протекает.

3.1.5.1. Качественный и количественный вольтамперометрический анализ

Вид полярографической (вольтамперной) кривой определяется составом раствора. В случае восстановления на электроде ионов одного электроактивного вещества она имеет вид, представленный на рис. 3.19.

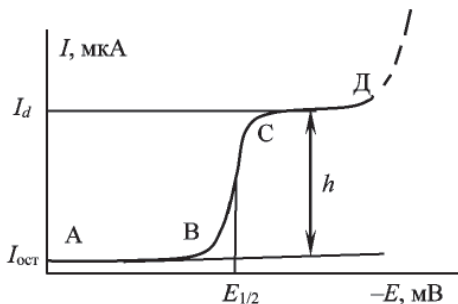


Рис. 3.19. Полярографическая кривая восстановления
(пояснения в тексте)

На кривой можно отметить три участка. *Участок АВ* характеризуется плавной, почти горизонтальной линией и указывает на отсутствие разряда определяемых ионов. Ток в этом случае незначительный, он называется *остаточным током* и обусловлен двумя причинами:

- восстановлением на электроде примесных ионов, более электроположительных, чем определяемый ион (фарадеевский ток $I_{\text{фар}}$);
- образованием ДЭС на границе «электрод/раствор» (*емкостный ток* или *ток заряжения* $I_{\text{зар}}$).

Таким образом, $I_{\text{ост}} = I_{\text{фар}} + I_{\text{зар}}$.

С увеличением потенциала электрода величина остаточного тока возрастает.

Участок ВС характеризуется резким подъемом тока при незначительном увеличении потенциала электрода. Величина силы тока здесь определяется количеством разряжающихся ионов, которые диффундируют к поверхности электрода из глубины раствора. Диффузия ионов обусловлена градиентом концентрации, имеющим место в связи с уменьшением концентрации в приэлектродном слое за счет восстановления ионов на поверхности электрода. С ростом потенциала количество ионов, разряжающихся на поверхности электрода, будет увеличиваться, следовательно, будет расти и градиент концентрации. Для постоянного во времени линейного уменьшения концентрации, как это наблюдается в диффузионном слое плоского электрода в перемешиваемом растворе, справедлив *второй закон Фика*:

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_x = -DS \left(\frac{d^2C}{dx^2} \right)_i,$$

где dn/dt — число молей вещества, диффундирующих в единицу времени, моль/с; D — коэффициент диффузии, см²/с; S — поверхность электрода, см²; dC/dx — градиент концентрации, моль/(см³·см).

При дальнейшем незначительном увеличении потенциала наступает момент, когда все ионы данного вида, подходящие к поверхности электрода, мгновенно разряжаются. Градиент концентрации в этом случае будет иметь максимально предельное значение. Количество ионов, диффундирующих к электроду и разряжающихся

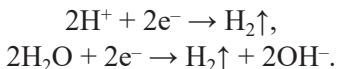
на его поверхности в каждый момент времени, также будет максимальным.

Дальнейшее увеличение потенциала не приведет к увеличению числа разряжающихся ионов. Наступит явление *концентрационной поляризации*, характеризующееся тем, что рост потенциала не сопровождается изменением величины силы тока. Сила тока будет иметь предельное значение. На кривой получаем почти горизонтальную *площадку СД*. Сила тока, при которой достигается полный разряд всех ионов данного вида, поступающих в приэлектродное пространство за счет диффузии, называется *предельным диффузионным током*. Условия проведения анализа должны способствовать достижению предельного диффузионного тока, т. е. концентрация разряжающихся ионов, как правило, не должна превышать 10^{-2} моль/дм³. Силу предельного диффузионного тока (I_d , мкА) можно рассчитать по уравнению *Ильковича* (для РКЭ):

$$I_d = 607 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6},$$

где n — число электронов, участвующих в электрохимическом восстановлении (окислении) определяемого иона; C — концентрация определяемого вещества, ммоль/дм³; D — коэффициент диффузии ионов, см²/с; m — масса ртути, вытекающая из капилляра в секунду, мг/с; t — период капания или время жизни одной капли ртути, с.

При анализе водных растворов, что часто имеет место, дальнейшее увеличение напряжения приводит к разряду ионов водорода или молекул воды с выделением водорода по уравнениям:



Так как концентрация растворителя в растворе велика, предельного тока выделения водорода достичь не удастся, и кривая будет иметь вид, показанный пунктиром на рис. 3.19 за точкой Д.

Уравнение полярографической волны для случая восстановления ионов металла имеет вид

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_d - I}.$$

Это уравнение Гейровского — Ильковича, в котором $E_{1/2}$ — потенциал полуволны, В, т. е. потенциал, отвечающий точке перегиба на полярографической волне, когда сила тока составляет половину величины его предельного значения (рис. 3.19); I — ток, мкА, соответствующий данному потенциалу E в данной точке кривой.

Потенциал полуволны служит основой качественного полярографического анализа. Его определяют графически в координатах $I - E$ или $\lg \frac{I}{I_d - I} - E$ (рис. 3.20).

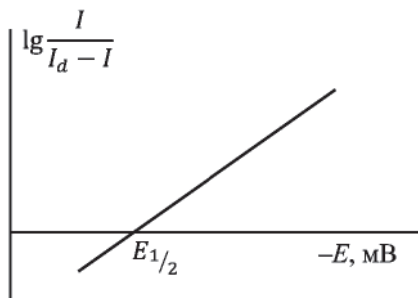


Рис. 3.20. Зависимость $\lg \frac{I}{I_d - I} - E$

Количественный вольтамперометрический анализ

Он основан на измерении величины предельного диффузионного тока согласно уравнению Ильковича, которое справедливо для случая, когда раствор содержит какой-либо посторонний (фоновый) электролит, не восстанавливающийся на электроде и в концентрации значительно большей, чем концентрация определяемого иона. Это связано с тем, что предельный ток в общем случае определяется суммарной скоростью движения ионов за счет диффузии и электростатического притяжения ионов к электроду противоположного знака (*миграционный ток*). Для количественного анализа важна диффузионная составляющая, описываемая уравнением Ильковича. Функцию миграционного тока берет на себя фон (индифферентный электролит), ионы которого подходят к поверхности электрода, не разряжаясь, а лишь блокируя ее.

Рассмотрим расчетные методы количественного вольтамперометрического определения содержания ОВ в растворе.

1. *Определение по уравнению Ильковича.* Если известен коэффициент диффузии ионов D и определена постоянная капилляра РКЭ ($m^{2/3} t^{1/6}$), то концентрацию (C , ммоль/дм³) можно вычислить, измерив диффузионный ток I_d , мкА,

$$C = \frac{I_d}{607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}}.$$

2. *Метод градуировочного графика.* Для построения графика снимают полярограммы серии стандартных растворов с постоянным фоном (рис. 3.21, а), а затем по высоте волны (h , мм, или I , мкА) на полярограмме анализируемого раствора находят концентрацию вещества (рис. 3.21, б).

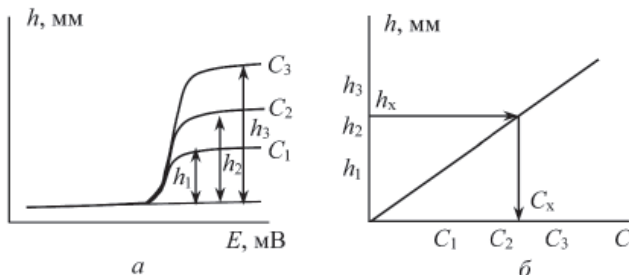


Рис. 3.21. Определение C_x методом градуировочного графика (пояснения в тексте)

3. *Метод сравнения со стандартом.* Снимают полярограммы исследуемого и стандартного растворов в одних и тех же условиях и по соотношению высот волн (или значений I_d) определяют концентрацию исследуемого раствора:

$$\frac{C_x}{C_{\text{ст}}} = \frac{h_x}{h_{\text{ст}}},$$

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{h_x}{h_{\text{ст}}}.$$

4. *Метод добавок.* Снимают полярограмму исследуемого раствора и определяют высоту волны h_x , после чего вносят в этот раствор

добавку стандартного раствора, регистрируют новую полярограмму и определяют новую высоту волны h_{x+d} . Из соотношения

$$\frac{C_x}{C_x + C_d} = \frac{h_x}{h_{x+d}}, \quad \text{где} \quad C_d = \frac{C_{ст} V_{ст}}{V_x + V_{ст}},$$

получают

$$C_x = \frac{C_{ст} V_{ст}}{V_x + V_{ст}} \cdot \frac{h_x}{h_{x+d} - h_x}.$$

Это выражение справедливо при условии, что $V_{ст} \ll V_x$, т. е. без учета разбавления пробы при введении добавки.

3.1.5.2. Варианты методов вольтамперометрического анализа

Полярографический анализ, как и вольтамперометрический анализ в целом, находит применение для определения содержания ионов металлов, электроактивных неорганических и многих органических соединений, а также для решения различных физико-химических проблем. В своем классическом варианте, когда потенциал РЭ меняется во времени достаточно медленно (со скоростью порядка 0,05 В/мин) и наблюдаемые явления носят равновесный или квазиравновесный характер, вольтамперометрия используется для определения концентрации электроактивных веществ при их содержании до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Это связано с тем, что при меньших концентрациях отношение мешающего сигнала к измеряемому приближается к единице, и точность определения будет невысокой. Попытки модификации классического варианта полярографии — повышение чувствительности определения привели к разработке методов вольтамперометрии с переменным током, в частности, синусоидальной, квадратно-волновой, импульсной полярографии и инверсионной вольтамперометрии. Применение этих методов позволило определять меньшие концентрации веществ, порядка 10^{-6} – 10^{-8} моль/дм³, а в ряде случаев — вплоть до 10^{-9} – 10^{-10} моль/дм³.

Метод дифференциальной вольтамперометрии

Если в анализируемом растворе присутствует несколько компонентов, дающих электрохимическую реакцию на электроде при

потенциалах полуволн, отличающихся менее чем на 150 мВ, то на обычных (интегральных) полярограммах эти волны сливаются. Большого разрешения достигают, используя метод дифференциальной полярографии, в которой регистрируют производные кривые в координатах $dI/dE - E$. (рис. 3.22).

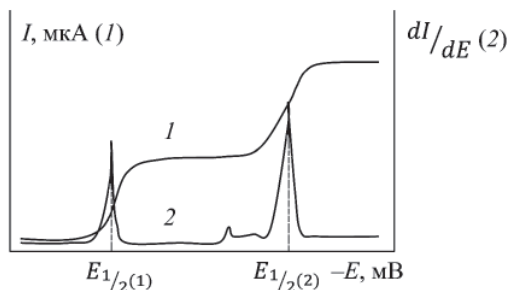


Рис. 3.22. Полярограмма, записанная в интегральном (1) и дифференциальном (2) режимах регистрации при восстановлении двух ионов

В этом случае наличие двух депполяризаторов можно определить, если потенциалы их полуволн отличаются не более чем на 40 мВ. Потенциал, соответствующий максимальному значению dI/dE , является потенциалом полуволны, и на его основе можно определить природу вещества. Высота максимума dI/dE пропорциональна I_d , а следовательно, и содержанию вещества.

Метод дифференциально-импульсной вольтамперометрии

В методе дифференциально-импульсной (ДИ) вольтамперометрии на медленно и линейно возрастающий во времени потенциал накладывают импульсы прямоугольного напряжения постоянной амплитуды порядка 30 мВ продолжительностью 40–50 мс и частотой 25 Гц (рис. 3.23). Кратковременные замеры тока проводят во второй половине времени наложения импульса для уменьшения вклада емкостного тока (рис. 3.24) и регистрируют разность токов между импульсами.

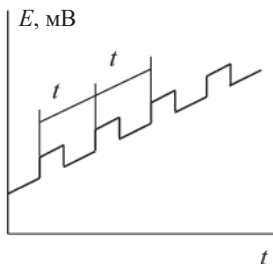


Рис. 3.23. Зависимость потенциала от времени в ДИ-вольтамперометрии

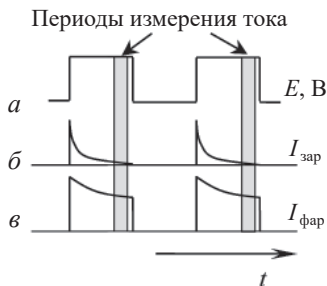


Рис. 3.24. Схема изменения напряжения (а), емкостного тока (б) и фарадеевского тока (в) в ДИ-вольтамперометрии

Емкостный ток, отражающий процесс заряда ДЭС после резкого изменения потенциала, затухает очень быстро в соответствии с уравнением

$$I_c = \frac{\Delta E}{R} \exp \frac{-t}{RC},$$

где R — сопротивление, Ом; C — емкость, Ф; t — время, истекшее после последнего изменения потенциала на величину ΔE , с.

Фарадеевский ток затухает пропорционально $t^{-1/2}$.

Если ток измеряют только перед спадом напряжения (см. рис. 3.24, затененный промежуток времени), то практически регистрируется только фарадеевский ток. Исключение емкостной составляющей при регистрации тока позволяет количественно определять вещества в концентрациях до 10^{-8} моль/дм³. Вольтамперограммы, снятые в ДИ-режиме, имеют форму пиков. Наряду с повышением чувствительности в данном случае повышается и разрешающая способность, позволяющая определять в одном растворе ионы с близкими потенциалами полуволн.

Инверсионная вольтамперометрия (ИВА)

Инверсионные методы вольтамперометрии основаны на предварительном накоплении электрохимическим, адсорбционным или химическим способом ОВ на поверхности или в объеме РЭ

и последующем анализе путем измерения величины фарадеевского тока при регистрации вольтамперограммы.

В стадии накопления потенциал индикаторного электрода выдерживают в течение сравнительно длительного времени при таком значении, чтобы ОВ, перемещаясь из раствора к электроду, осаждалось на поверхности или внутри него. При катодном восстановлении этот потенциал будет более отрицательным по сравнению с потенциалом полуволны, т. е. в области площадки предельного диффузионного тока. На последующей стадии измерения осажденное вещество при анодной развертке потенциала электрохимически окисляется, вновь переходя в раствор. Стадия растворения осуществляется одним из вольтамперометрических способов, например, с быстрой линейной разверткой потенциала, квадратно-волновой или ДИ вольтамперометрией. Смысл этой многостадийной процедуры состоит в том, что время измерения много меньше времени накопления, и при одном и том же количестве электричества, затраченного на осаждение и растворение вещества, ток на стадии измерения должен быть многократно больше, чем при накоплении.

На рис. 3.25 представлена вольтамперограмма, полученная методом ДИ-вольтамперометрии с накоплением.

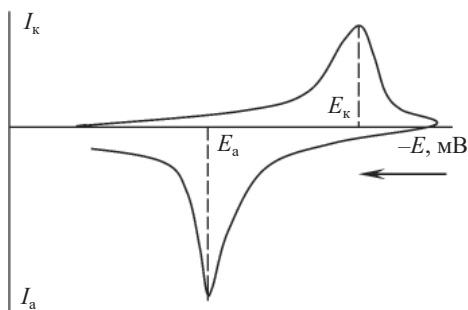


Рис. 3.25. Вид циклической вольтамперограммы в ДИ переменноточковой ИВА (стрелкой указано направление анодной развертки потенциала)

Потенциал накопления (E_n) находится в области предельного диффузионного тока восстановления. E_k и E_a — потенциалы пиков

соответственно катодного и анодного тока. Разность этих потенциалов характеризует степень обратимости электродного процесса. При обратимой реакции, когда скорость переноса заряда на границе фаз много выше скорости массопереноса ионов в растворе, потенциалы катодного и анодного пиков близки. И наоборот, чем меньше обратимость электродной реакции, тем разность потенциалов E_k и E_a больше. ИВА нашла наиболее широкое применение в исследованиях объектов окружающей среды при определении следовых и ультра-следовых количеств компонентов, так как чувствительность метода намного превышает чувствительность любого другого электрохимического метода и многих других физических и физико-химических методов анализа.

В ИВА применяются электроды из твердых инертных материалов — золота, платины, углерода, пиролитического графита. Успешное применение в ряде случаев углеродных электродов обусловлено высокой химической и электрохимической стойкостью углеродных материалов, сравнительно высоким перенапряжением на них водорода и кислорода, широкой рабочей областью потенциалов, а также простотой механического обновления поверхности электродов и доступностью материалов. Из жидких электродов наиболее распространены электроды в виде висящей ртутной капли, пленочный ртутный и ртутно-графитовый электроды. В последнем случае ртуть осаждается на графитовую подложку электролизом из раствора. Это осаждение может проводиться предварительно из отдельного раствора или одновременно с определяемым компонентом из одного и того же анализируемого раствора, в который вводят 10^{-5} – 10^{-4} моль/дм³ соли ртути (II). У ртутных электродов есть существенный недостаток — ртуть очень токсична. Чтобы избежать прямого контакта со ртутью, в лабораторной практике все более широкое применение находит толстопленочный графитовый электрод, предварительно модифицированный малым количеством нерастворимого соединения ртути. Перед использованием электрода модифицирующий слой восстанавливают электрохимически. При этом на поверхности электрода формируется тонкая пленка ртути. Электроосаждение определяемого металла происходит на этой

предварительно сформированной ртутной пленке с образованием амальгамы.

Особенности анализа разбавленных растворов

Если в анализируемых растворах концентрация определяемого вещества составляет 10^{-5} моль/дм³ и ниже, возникают трудности получения достоверных результатов, обусловленные влиянием материала используемых сосудов, индифферентного электролита и атмосферы в ячейке. Загрязнения, связанные с применяемой аппаратурой, почти невозможно оценить вследствие плохой воспроизводимости. Следовательно, большое внимание должно быть уделено очистке, хранению и выбору материала аппаратуры, используемой в анализе. Поверхность стекла, из которого обычно изготавливают лабораторные сосуды, адсорбирует многие вещества, включая и ионы металлов. Свойства сосудов улучшают путем силиконирования их стенок либо изготавливают их из тефлона, полиэтилена, плавленого кварца, на поверхности которых адсорбция много меньше.

Индифферентный электролит часто содержит следы тяжелых или переходных элементов. Для удаления следов ионов этих металлов проводят предварительный электролиз концентрированных растворов используемых реактивов. Потенциал катода с большой поверхностью должен быть более отрицательным, чем потенциал, который будет применен на стадии накопления при анализе. Если в процессе анализа можно избежать применения индифферентного электролита, этим необходимо воспользоваться. Важную роль в анализе играет чистота воды. Удовлетворительную по качеству воду можно получить при ионном обмене с последующей дистилляцией либо путем двойной и тройной дистилляции в кварцевом приборе.

В ИВА влияние растворенного в электролите кислорода сказывается сильнее, чем в классической полярографии, из-за малых концентраций определяемых веществ и их необратимого окисления в процессе катодного осаждения на электрод. Для удаления растворенного кислорода используют аргон или очищенный азот.

3.1.5.3. Амперометрическое титрование

В амперометрическом анализе фактор возбуждения системы, т. е. потенциал, приложенный к ячейке, поддерживают постоянным и измеряют ток, протекающий через ячейку. Сила тока является функцией концентрации компонента, дающего электрохимическую реакцию на электроде. Таким компонентом может быть непосредственно определяемое вещество, реактив, добавляемый в раствор через бюретку, или продукт реакции. Индикаторный микроэлектрод поляризуют до потенциала, который соответствует области предельного диффузионного тока для вещества, участвующего в электродном процессе. Количество оттитрованного вещества устанавливают по точке перегиба на амперометрической кривой, отражающей зависимость величины предельного диффузионного тока от объема титранта. Вид кривой (рис. 3.26) определяется выбранной величиной потенциала электрода и природой участников реакции титрования.

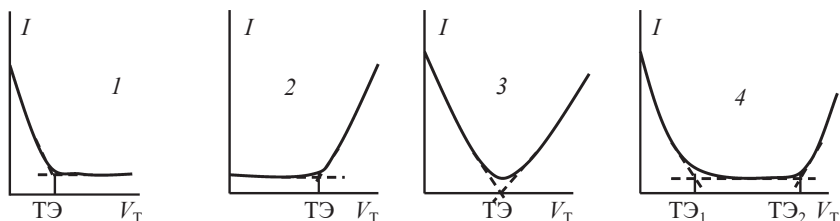


Рис. 3.26. Кривые амперометрического титрования:

1 — электроактивного ОВ; 2 — электроактивным титрантом; 3 — электроактивного ОВ электроактивным титрантом; 4 — двух ОВ, первый из которых электроактивен, электроактивным титрантом

Приведем несколько примеров титрования:

а) электроактивен определяемый компонент, например,



б) электроактивен титрант, например, титрование мышьяковистой кислоты броматом калия:



после ТЭ бромат восстанавливается по уравнению



в) электроактивны определяемый компонент и титрант, например, титрование раствора Pb^{2+} дихроматом калия:



г) последовательное титрование нескольких определяемых компонентов, например, титрование раствора с ионами свинца и бария дихроматом калия. Первой протекает реакция по только что приведенному уравнению, поскольку ионы Ba^{2+} неэлектроактивны. После завершения реакции с Pb^{2+} ток в системе будет равен нулю, пока идет титрование бария по уравнению



При появлении в растворе избытка дихромата калия в ячейке появится ток, так как пойдет реакция его восстановления по уравнению



Модифицированный метод амперометрического титрования основан на применении двух рабочих микроэлектродов, погруженных в хорошо перемешиваемый раствор. Электроды поляризуют небольшим внешним напряжением (50–500 мВ) и измеряют ток, протекающий в ячейке в зависимости от объема добавленного титранта. Протекание тока в цепи возможно лишь при наличии соответствующих пар ионов или молекул, способных обеспечивать одновременно катодный и анодный процессы при данном напряжении. В связи с этим наблюдаются обычно три типа кривых титрования (рис. 3.27):

— определяемое вещество и титрант обратимо реагируют на электроде, например, титрование железа (II) церием (IV) по схеме



На катоде восстанавливается железо (III): $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (лимитирующая стадия до *средней точки титрования* — момента титрования, когда добавлена половина объема титранта,

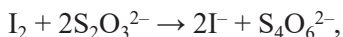
соответствующего ТЭ), на аноде окисляется железо (II): $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (лимитирующая стадия после средней точки титрования). После ТЭ рост тока обусловлен катодной реакцией восстановления церия и анодной реакцией его окисления (рис. 3.27, кривая 1);

— титрант реагирует обратимо, например, титрование мышьяковистой кислоты йодом по схеме



После ТЭ возникает система: $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{I}^-$, на катоде: $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$, на аноде: $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$ (рис. 3.27, кривая 2);

— определяемое вещество реагирует обратимо, например, титрование йода тиосульфатом натрия по схеме



на катоде: $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$ (лимитирующая стадия после средней точки титрования), на аноде: $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$ (лимитирующая стадия до средней точки титрования) (рис. 3.27, кривая 3).

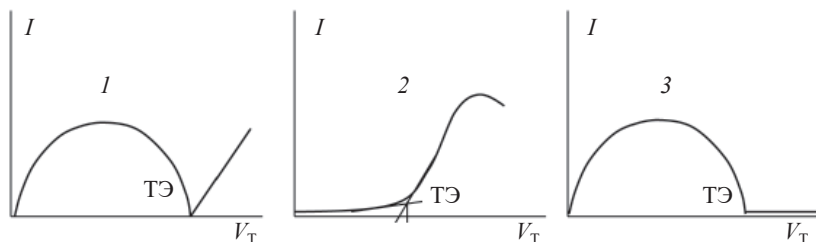


Рис. 3.27. Кривые амперометрического титрования с двумя индикаторными микроэлектродами с наложением небольшого напряжения (описание в тексте)

Основное преимущество метода титрования с двумя поляризованными электродами — простота определения. Не требуется использования электрода сравнения, из приборов нужен лишь источник постоянного тока, делитель напряжения и микроамперметр.

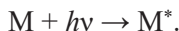
3.2. Спектральные методы анализа

3.2.1. Молекулярно-абсорбционная спектроскопия

Методы молекулярно-абсорбционной спектроскопии — МАС (*фотоколориметрический* и *спектрофотометрический* анализ) основаны на избирательном поглощении электромагнитного излучения инфракрасного (ИК-), видимого и ультрафиолетового (УФ-) диапазона однородными нерассеивающими системами — растворами, газами и тонкими пленками твердых веществ.

Абсорбционная спектроскопия находит широкое применение для количественного анализа многочисленных неорганических и органических веществ благодаря высокой чувствительности, точности и достаточно высокой избирательности. Абсорбционные методы обеспечивают надежное определение многих элементов в пределах $10^{-4}\%$ и ниже. Фотоколориметрические и спектрофотометрические измерения на современных приборах выполняются легко и быстро.

Поглощение электромагнитного излучения представляется в виде двухстадийного процесса. На первой стадии молекула, поглощая фотон (с энергией $h\nu$), переходит в возбужденное состояние:



Через 10^{-8} – 10^{-9} с возбужденные молекулы теряют избыток энергии и возвращаются в основное энергетическое состояние



с выделением тепла или фотолуминесцентного излучения.

Переход молекулы в возбужденное состояние сопровождается повышением ее внутренней энергии, которая состоит из энергии вращения молекулы как целого ($E_{\text{вр}}$), энергии колебания атомных ядер относительно друг друга ($E_{\text{кол}}$) и энергии движения электронов, находящихся в электростатическом поле атомных ядер ($E_{\text{эл}}$):

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}.$$

В зависимости от энергии поглощаемых фотонов в молекуле может происходить возбуждение либо вращательных и колебательных уровней — при поглощении ИК-излучения в диапазоне

0,80–25,0 мкм, либо вращательных, колебательных и электронных уровней молекулы — при поглощении излучения в видимой (400–760 нм) или УФ- (200–400 нм) областях спектра.

Графическое выражение степени поглощения электромагнитного излучения от длины волны или частоты представляет собой *спектр поглощения* (рис. 3.28), характеризующийся количеством и положением максимумов поглощения, их полушириной (a) и высотой (h).

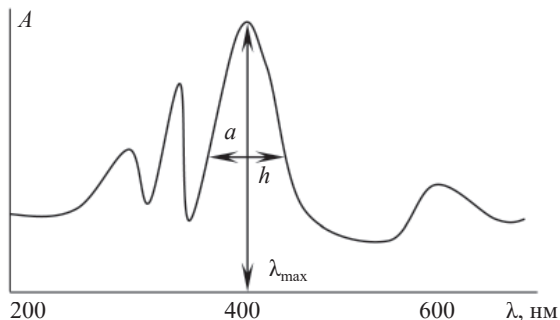


Рис. 3.28. Пример спектра поглощения

Число колебательных состояний молекулы в значительной степени определяется числом атомов и, следовательно, числом образованных ими связей. Поэтому ИК-спектры поглощения имеют особую ценность для идентификации соединений.

При действии на электроны или ядра элементов сильным магнитным полем возникают дополнительные квантованные уровни энергии, обязанные своим происхождением магнитным свойствам элементарных частиц. Поглощения этого типа используются в методах ЯМР (радиоволны в интервале 10–200 МГц) и ЭПР (микроволны с частотами 1000–25000 МГц).

Основной закон светопоглощения

При облучении падающим светом с интенсивностью I_0 слоя вещества толщиной ℓ (см) происходит его частичное отражение от стенок кюветы (I_r), некоторое рассеяние в слое раствора (I_d) и поглощение (I_a). Таким образом, интенсивность светового потока I_0

после прохождения через слой поглощающего раствора (рис. 3.29) падает до значения I_t , равного

$$I_t = I_0 - I_r - I_d - I_a.$$

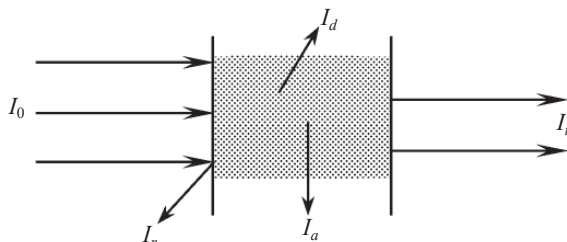


Рис. 3.29. Схема прохождения оптического излучения через поглощающую среду

Французским ученым П. Бугером (1729), а затем немецким ученым И. Г. Ламбертом (1760) было показано, что однородные слои одного и того же вещества одинаковой толщины поглощают одну и ту же долю падающей на них световой энергии. Графическая зависимость в данном случае представляется в виде экспоненты

$$I_t = I_0 e^{-k\ell},$$

где k — показатель поглощения.

Немецкий ученый А. Бер (1852) установил, что количество поглощенного излучения определяется концентрацией поглощающего свет вещества и длиной пути, проходимого световым потоком в поглощающей среде (рис. 3.30).

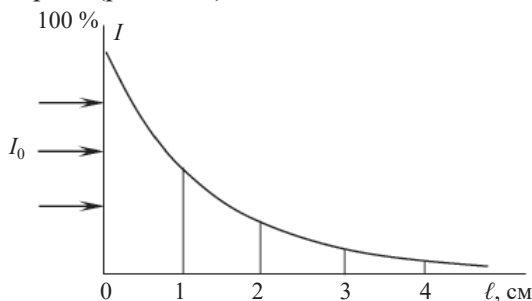


Рис. 3.30. Схема убывания интенсивности светового потока при прохождении через равные толщины поглощающего слоя

Согласно объединенному закону светопоглощения (*закону Бугера — Ламберта — Бера*), поглощение света прямо пропорционально числу поглощающих свет частиц:

$$\lg(I_0/I_l) = \varepsilon_\lambda C \ell = A,$$

где A — *оптическая плотность* (экстинция, абсорбция), безразмерная величина; ℓ — толщина поглощающего слоя, см; C — концентрация, моль/дм³; ε_λ — молярный коэффициент поглощения, дм³/(моль · см).

Молярный коэффициент поглощения ε_λ зависит от длины волны, отражая индивидуальные свойства поглощающих свет соединений и являясь их определяющей характеристикой. Он не зависит от концентрации и толщины поглощающего слоя. Математически ε_λ — это оптическая плотность раствора концентрации 1,0 моль/дм³ при толщине слоя 1,0 см:

$$\varepsilon_\lambda = \frac{A}{\ell C}.$$

Наряду с оптической плотностью A важной величиной, характеризующей поглощение, является *пропускание* или прозрачность раствора T , равная доле падающего излучения, прошедшего через раствор:

$$T = \frac{I_l}{I_0}.$$

Его часто выражают в процентах. Взаимосвязь оптической плотности и пропускания:

$$A = -\lg T, \text{ если } T \text{ в долях единицы,}$$

$$\text{и } A = 2 - \lg T, \text{ если } T \text{ в \%}.$$

Закон Бугера — Ламберта — Бера применим к растворам, содержащим несколько поглощающих свет веществ, при условии, что между ними нет взаимодействия, т. е. концентрации веществ достаточно малы. В этом случае выполняется *правило аддитивности* оптических плотностей. Для многокомпонентной системы при длине волны λ ее оптическая плотность равна:

$$A_{\text{сист}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n.$$

Отклонения от основного закона светопоглощения

Закон Бугера — Ламберта — Бера справедлив для монохроматического светового потока и для разбавленных растворов, и в этом смысле его можно считать ограниченным. Немонохроматичность светового потока является наиболее важной инструментальной (физической) причиной отклонений от основного закона. Причем чем шире интервал длин волн поглощаемого света, тем уже область определяемых концентраций, в которой он соблюдается.

Рассмотрим две полосы поглощения (рис. 3.31): А — монохроматическое излучение ($\Delta\lambda = 1\text{--}3\text{ нм}$) и Б — полихроматическое излучение ($\Delta\lambda = 20\text{--}100\text{ нм}$).

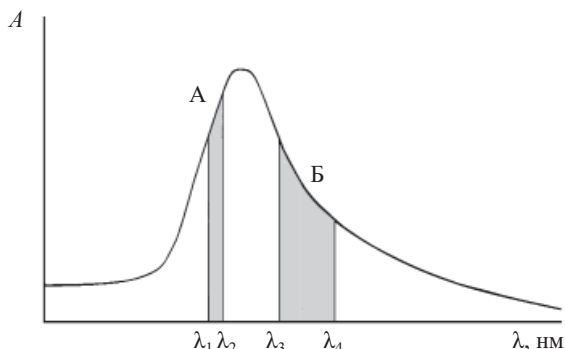


Рис. 3.31. Выбор полосы поглощения по спектру поглощения

Для полосы А наблюдается небольшое отклонение от закона, поскольку молярный коэффициент поглощения ϵ_λ в области длин волн ($\lambda_1 \div \lambda_2$) меняется незначительно. При поглощении светового потока Б отклонения от закона заметны, так как ϵ_λ в этой области длин волн ($\lambda_3 \div \lambda_4$) сильно меняется.

При использовании светофильтров область излучения, прошедшего через фильтр, часто выражается в виде кривой с максимумом (рис. 3.32). Для концентрации C_1 раствором поглощается все излучение в диапазоне длин волн от λ_1 до λ_2 , что соответствует определенному соотношению I_t/I_0 . Раствор с концентрацией C_2 поглощает только часть излучения. В этом случае соотношение I_t/I_0 меняется не только от концентрации, но и от неполноты поглощения.

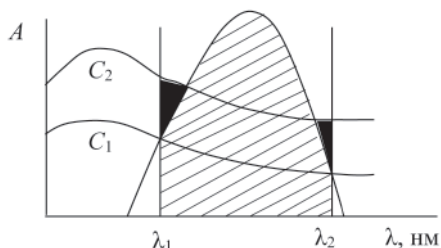


Рис. 3.32. Влияние концентрации на полноту поглощения

Закон справедлив, если нет взаимодействия между компонентами раствора, приводящего к протеканию побочных химических реакций, ассоциации и диссоциации молекул при изменении рН раствора, разбавлению. Все это относится к *химическим* причинам отклонений от закона. Отклонение от закона прежде всего касается малоустойчивых комплексов.

Влияние разбавления и побочных процессов поясним на следующем примере. В незабуферированном водном растворе дихромата калия существует равновесие



Небольшое значение константы равновесия в этой системе, равное

$$K = [\text{HCrO}_4^-]^2 / [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3 \cdot 10^{-2},$$

свидетельствует о смещении равновесия влево (раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ оранжевого цвета). Но при разбавлении, т. е. при увеличении концентрации воды, по принципу Ле Шателье равновесие сдвигается в сторону расходования воды, т. е. вправо (раствор KHCrO_4 желтого цвета с другим коэффициентом молярного поглощения). Зная общую аналитическую концентрацию раствора ($C_{\text{общ}}$), являющуюся суммой равновесных концентраций дихромат- и хромат-ионов, и константу равновесия, можно рассчитать соотношение разных форм. При 100-кратном уменьшении $C_{\text{общ}}$ водного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ содержание димерной формы снижается в 1000 раз:

$C_{\text{общ}}, \text{ моль/дм}^3$	0,1	0,01	0,001
$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}], \text{ моль/дм}^3$	0,076	0,0045	0,0001

В этом случае закон Бугера — Ламберта — Бера не соблюдается в отношении суммарной концентрации, хотя по отдельности поглощение каждой формой подчиняется закону.

Основные узлы приборов для МАС

Приборы для измерения поглощения или пропускания света растворами состоят из пяти основных узлов (рис. 3.33, 3.34).

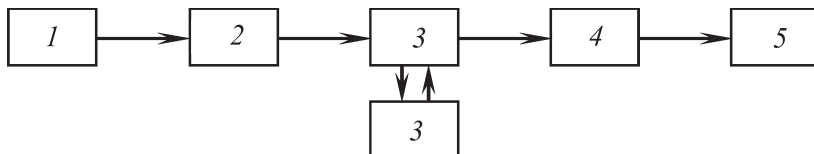


Рис. 3.33. Схема прибора для МАС:

1 — источник излучения; 2 — устройство для выделения полосы поглощаемого излучения; 3 — кюветы для пробы и раствора сравнения; 4 — приемник излучения; 5 — регистратор сигнала

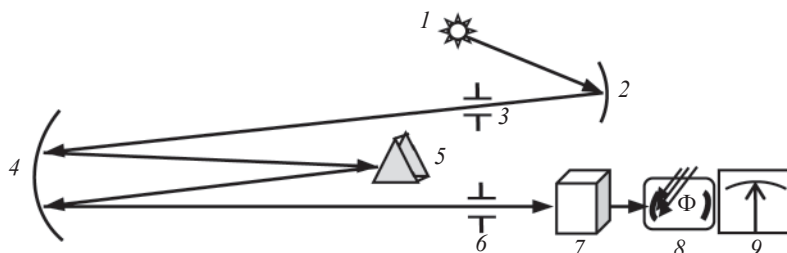


Рис. 3.34. Оптическая схема спектрофотометра:

1 — лампа; 2 — зеркало; 3 — входная щель; 4 — сферическое зеркало; 5 — призма или дифракционная решетка; 6 — выходная щель; 7 — кювета с фотометрируемым раствором; 8 — фотозлемент или ФЭУ; 9 — регистратор сигнала

Источниками излучения в методах МАС являются излучатели непрерывного спектра. В области ближнего УФ-, видимого и ИК-спектра наиболее широко используется лампа с вольфрамовой нитью накаливания. В ИК-спектроскопии используется также стержень из карбида кремния — глобар или из оксидов циркония, иридия и ванадия — лампа Нернста. Для УФ-спектроскопии применяются

также газоразрядные лампы: водородная, дейтериевая, ксеноновая, аргоновая.

В качестве устройства для выделения диапазона излучения используются светофильтры и монохроматоры.

Светофильтры делятся на *абсорбционные*, представляющие собой цветные стекла и пленки, и *интерференционные*, основанные на получении оптической интерференции. Светофильтры характеризуются положением и полушириной максимума пропускания. Полуширина максимума пропускания абсорбционных светофильтров лежит в интервале 30–150 нм, а интерференционных — порядка 10 нм.

Монохроматоры, снабженные призмой или дифракционной решеткой для диспергирования света, выделяют узкую, почти монохроматическую полосу спектра в широком диапазоне длин волн.

Кюветы для растворов изготавливают из стекла или кварца. Приемниками излучения в видимой и УФ-части спектра служат фотоэлементы, превращающие световую энергию в электрическую, или фотоэлектронные умножители (ФЭУ), дающие возможность фиксировать большие токи. Для ИК-излучения используют тепловые приемники: термоэлементы, болометры или пневматические ячейки. В простейшем случае в видимой области спектра используют визуальный приемник — глаз.

Регистратор сигнала в большинстве приборов снабжен шкалой (или дисплеем) с выводом результата в единицах пропускания (T , 0–100 %) или оптической плотности (A).

Приборы, применяемые для измерения поглощения света, подразделяются на колориметры, фотоколориметры и спектрофотометры. Колориметр — простейший визуальный прибор для работы в видимой области спектра. Фотоколориметры — приборы, охватывающие не только видимую, но ближние УФ- и ИК-области спектра. Спектрофотометры отличаются от фотоколориметров тем, что в них с помощью монохроматора выделяется более узкая полоса спектра, в силу чего повышается чувствительность и точность измерений.

Выбор спектральной области для анализа

При количественном анализе для измерения светопоглощения выбирают такую спектральную область, при которой достигается наибольшая чувствительность и точность определения содержания определяемого вещества. Обычно это длина волны, соответствующая максимуму на спектре поглощения — λ_{\max} (рис. 3.35, а).

Выбранная длина волны должна удовлетворять следующим требованиям:

- высокая чувствительность приемника излучения к выбранной λ ;
- соблюдение основного закона светопоглощения;
- хорошая воспроизводимость результатов при небольших отклонениях λ поглощаемого света (плоские максимумы).

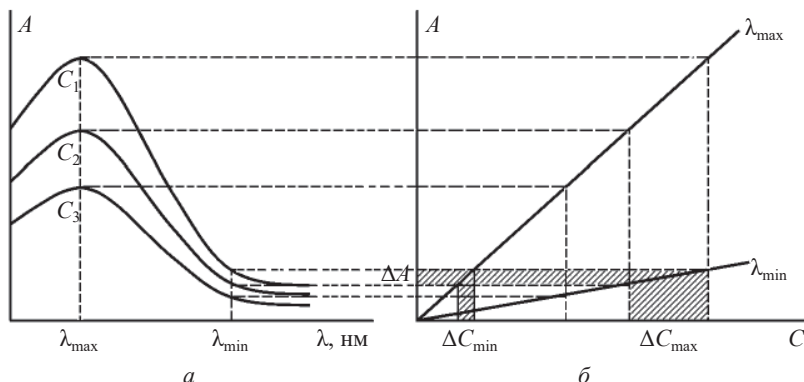


Рис. 3.35. Выбор оптимальной длины волны для спектрального анализа

Измерение оптической плотности в области максимального поглощения (при λ_{\max}) производят в случае, если на выбранном участке свет поглощается только исследуемым окрашенным соединением и не поглощается другими компонентами раствора. В этом случае достигается наибольшая чувствительность и точность определения.

Так как $A = \varepsilon_{\lambda} C \ell$, то при $\ell = 1,0 \text{ см}$ $\varepsilon_{\lambda} = \frac{dA}{dC}$,

т. е. с изменением концентрации на ΔC изменение оптической плотности ΔA будет наибольшим. При одной и той же погрешности прибора при измерении ΔA погрешность в определении концентрации будет наименьшей (рис. 3.35, б).

Если выбранный для анализа реактив поглощает свет в той же области спектра, что и анализируемое соединение, то измерение оптической плотности производят в области оптимального поглощения (при $\lambda_{\text{опт}}$), где достигается наибольшая разница в оптических плотностях реактива и анализируемого соединения (рис. 3.36).

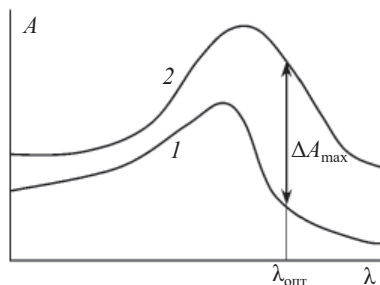


Рис. 3.36. Спектры поглощения растворителя (1) и анализируемого соединения (2)

Если определяемый компонент может образовывать несколько соединений разного состава и цвета, находящихся в равновесии, то измерение оптической плотности целесообразно проводить при длине волны *изоабестической точки* — ИАТ ($\lambda_{\text{ИАТ}}$), при которой обе равновесные формы имеют одинаковый молярный коэффициент поглощения: $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ (рис. 3.37).

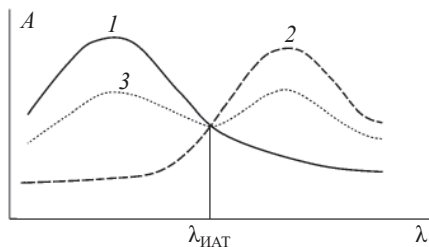


Рис. 3.37. Спектры поглощения определяемого компонента в виде разных соединений (1, 2) и их суммарный спектр поглощения (3)

Если суммарная концентрация равновесных форм постоянна, т. е. $(C_1 + C_2) = \text{const}$, то при любом соотношении равновесных форм оптическая плотность при $\lambda_{\text{ИАТ}}$ будет постоянна. По закону аддитивности оптическая плотность системы равна:

$$A = \varepsilon_1 C_1 \ell + \varepsilon_2 C_2 \ell.$$

В изобастической точке $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, тогда

$$A = \varepsilon_{\text{ИАТ}} (C_1 + C_2) \ell = \text{const}.$$

Присутствие в растворе равновесной формы окрашенного соединения не будет оказывать влияния на результат анализа.

Расчетные методы количественного анализа в МАС

Предварительным и обязательным этапом анализа является определение области концентраций, в которой выполняется основной закон светопоглощения.

В *абсолютном* методе МАС измерение оптической плотности растворов ведут относительно *раствора сравнения*, которым может быть чистый растворитель, например, вода или раствор, содержащий все компоненты анализируемого, кроме определяемого.

В *дифференциальном* методе МАС в качестве раствора сравнения используют стандартный раствор определяемого компонента с точно известной концентрацией. Дифференциальный метод применяется для повышения точности анализа путем исключения влияния светопоглощения фона и добавленных реактивов. Метод используется и тогда, когда разбавление раствора нежелательно, но из-за большой концентрации не выполняется основной закон светопоглощения или же значения оптической плотности выходят за пределы шкалы прибора. В данном случае в качестве раствора сравнения с оптической плотностью, приравненной к нулю, используют стандартный раствор, уже содержащий определенное количество анализируемого компонента. Это расширяет область определяемых концентраций. Если I_0 — интенсивность падающего света, I — интенсивность светового потока, прошедшего через раствор сравнения с концентрацией определяемого компонента C_0 ,

I_x — интенсивность света, прошедшего через анализируемый раствор с концентрацией C_x , то

$$I = I_0 e^{-\varepsilon_\lambda \ell C_0} \quad \text{и} \quad I_x = I_0 e^{-\varepsilon_\lambda \ell C_x},$$

$$\lg \frac{I_x}{I} = \varepsilon_\lambda \ell (C_x - C_0) = A'_x,$$

где A'_x — относительная оптическая плотность анализируемого раствора.

Для расчета концентрации анализируемого раствора измеряют относительную оптическую плотность стандартного раствора с концентрацией $C_{\text{ст}}$ по отношению к выбранному в качестве раствора сравнения с концентрацией C_0 :

$$\lg \frac{I_{\text{ст}}}{I} = \varepsilon_\lambda \ell (C_{\text{ст}} - C_0) = A'_{\text{ст}}.$$

Из соотношения $\frac{A'_x}{A'_{\text{ст}}} = \frac{C_x - C_0}{C_{\text{ст}} - C_0}$ получаем, что

$$C_x = C_0 \pm A'_x \frac{C_{\text{ст}} - C_0}{A'_{\text{ст}}} = C_0 \pm F A'_x,$$

где F — доля концентрации, соответствующая единице оптической плотности.

Метод градуировочного графика. Измеряют оптические плотности серии стандартных растворов различной концентрации, используя одну и ту же кювету определенной толщины. По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрации (или объемы) стандартных растворов, а на оси ординат — соответствующие им значения оптических плотностей. Затем, используя ту же самую кювету, измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и по графику находят его концентрацию.

Пример. Для определения содержания железа в руде навеску руды массой 50 мг растворили и довели объем раствора в мерной колбе до $V_0 = 100 \text{ см}^3$. Для анализа пипеткой отобрали $10,0 \text{ см}^3$ этого раствора в колбу вместимостью $V_{\text{к}} = 50 \text{ см}^3$,

добавили аммиак, сульфосалициловую кислоту и воду до метки 50 см^3 . Из исходного стандартного раствора концентрации $C_{\text{ст}} = 0,50 \text{ мг/см}^3$ отобрали аликвоты $1,0; 2,0; 4,0; 6,0$ и $8,0 \text{ см}^3$ в колбы вместимостью также 50 см^3 , добавили реактивы и воду до метки. Измерили оптические плотности стандартных растворов и построили график (рис. 3.38) в координатах ($A — V_{\text{ст}}$). Оптическая плотность исследуемого раствора оказалась равной $0,20$, что по графику соответствует $6,2 \text{ см}^3$ стандартного раствора:

$$m_{\text{Fe}} = C_{\text{ст}} V_x \frac{V_0}{V_{\text{ини}}} = \frac{0,5 \cdot 6,2 \cdot 100}{10} = 31 \text{ мг.}$$

Массовая доля $\omega_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}} \cdot 100}{m_{\text{нав}}} = \frac{31 \cdot 100}{50} = 62,0 \%$.

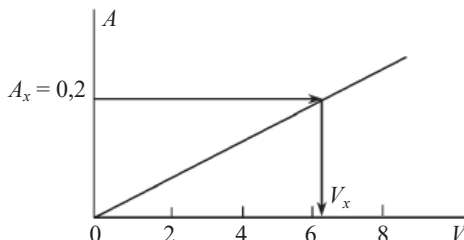


Рис. 3.38. Определение содержание ОВ по градуировочному графику

Для определения концентрации по градуировочному графику в методе дифференциальной фотометрии (рис. 3.39, 2) определяют относительные оптические плотности серии стандартных растворов. Один раствор из этой серии используется в качестве раствора сравнения.

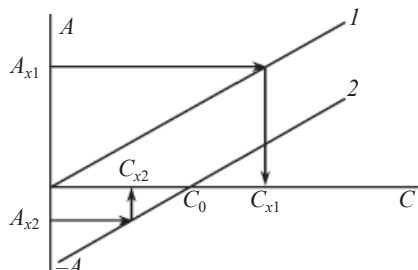


Рис. 3.39. Градуировочные графики в абсолютном (1) и дифференциальном (2) методе МАС

Метод сравнения со стандартом. Измеряют оптические плотности исследуемого и стандартного растворов в одних и тех же условиях (толщина кюветы, реактивы, полоса поглощаемого света, подчиняемость основному закону светопоглощения) и на основании равенства молярного коэффициента поглощения получают соотношение $\frac{A_x}{C_x} = \frac{A_{ст}}{C_{ст}}$, откуда $C_x = C_{ст} \frac{A_x}{A_{ст}}$.

Метод молярного коэффициента. Измеряют оптические плотности серии стандартных растворов при выбранной для анализа длине волны поглощаемого света и вычисляют средний молярный коэффициент поглощения:

$$\varepsilon_{\lambda, i} = \frac{A_{сти}}{C_{сти} \ell} \quad \text{и} \quad \varepsilon_{\lambda, \text{ср}} = \frac{\sum \varepsilon_{\lambda, i}}{n},$$

где n — число стандартных растворов с измеренными оптическими плотностями.

В подобных условиях измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и находят его концентрацию, подставляя рассчитанный средний $\varepsilon_{\lambda, \text{ср}}$:

$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon_{\lambda, \text{ср}} \ell}.$$

Метод добавок. Определение основано на измерении оптической плотности исследуемого раствора и оптической плотности этого же раствора с добавкой определенного количества стандартного раствора. Если V_k — вместимость мерной колбы с фотометрируемым раствором, то добавленная концентрация определяется как

$$C_d = \frac{C_{ст} V_{ст}}{V_k}.$$

Из соотношения

$$\frac{A_x}{A_{x+d}} = \frac{C_x}{C_x + C_d}$$

получим
$$C_x = C_d \frac{A_x}{A_{x+d} - A_x} = \frac{C_{ст} V_{ст}}{V_k} \cdot \frac{A_x}{A_{x+d} - A_x}.$$

Метод добавок с построением графика. При графическом способе (рис. 3.40) на оси абсцисс за начало отсчета принимают искомую концентрацию вещества C_x , отмечая от нее отрезки,

соответствующие добавленным концентрациям стандартного раствора: $C_{1д}$, $C_{2д}$, $C_{3д}$, ... На оси ординат откладывают значения оптической плотности исследуемого раствора (A_x) и оптические плотности этого раствора с соответствующими добавками ($A_{x+iд}$) стандартного раствора. Полученные координатные точки соединяют прямой, экстраполируя ее до пересечения с осью абсцисс. Отрезок на оси абсцисс соответствует искомой концентрации.

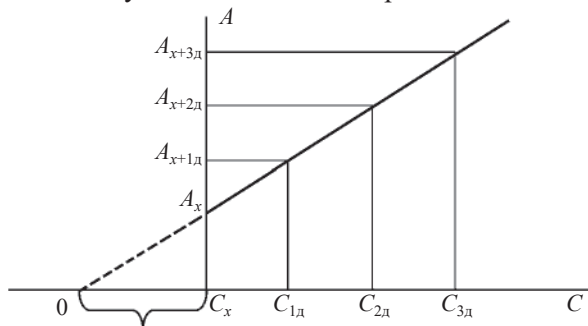


Рис. 3.40. Метод добавок с построением графика

Массу ОВ вычисляют по уравнению

$$m = C_x V_k M_x \frac{V_0}{V_{\text{ин}}}$$

Анализ многокомпонентных систем. Если анализируемый раствор содержит несколько (n) компонентов, концентрацию которых следует определить, то, основываясь на свойстве аддитивности оптических плотностей, проводят n измерений оптической плотности раствора при разных длинах волн поглощаемого излучения и решают систему линейных уравнений с n неизвестными.

$$\begin{array}{l} \text{При } \lambda_1 \\ \text{При } \lambda_2 \\ \dots \\ \text{При } \lambda_n \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \sum A_1 = \varepsilon_{\lambda_1(1)} C_1 \ell + \varepsilon_{\lambda_1(2)} C_2 \ell + \dots + \varepsilon_{\lambda_1(n)} C_n \ell \\ \sum A_2 = \varepsilon_{\lambda_2(1)} C_1 \ell + \varepsilon_{\lambda_2(2)} C_2 \ell + \dots + \varepsilon_{\lambda_2(n)} C_n \ell \\ \dots \\ \sum A_n = \varepsilon_{\lambda_n(1)} C_1 \ell + \varepsilon_{\lambda_n(2)} C_2 \ell + \dots + \varepsilon_{\lambda_n(n)} C_n \ell \end{array} \right.$$

Оптическую плотность многокомпонентного раствора при разных длинах волн определяют в процессе анализа. Молярные коэффициенты поглощения определяемых компонентов при выбранных

длинах волн рассчитывают на основе анализа стандартных растворов этих компонентов или берут из справочника.

3.2.2. Атомно-абсорбционный спектральный анализ

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) основан на поглощении электромагнитного излучения характеристических частот свободными, неионизированными атомами определяемого элемента. Свободные атомы элемента, находящиеся в виде атомного пара в основном (невозбужденном) состоянии, поглощают излучение таких частот, которые совпадают с характеристическими частотами излучения атомов этого элемента. Благодаря такой особенности метод ААС обладает большой селективностью и обеспечивает надежное определение элементов в пределах 10^{-4} – 10^{-7} %.

При анализе методом ААС необходима аппаратура (рис. 3.41) для:

- испарения и атомизации пробы;
- создания характеристического излучения, поглощаемого свободными невозбужденными атомами определяемого элемента;
- выделения излучения соответствующей длины волны;
- измерения и записи интенсивности этого излучения.

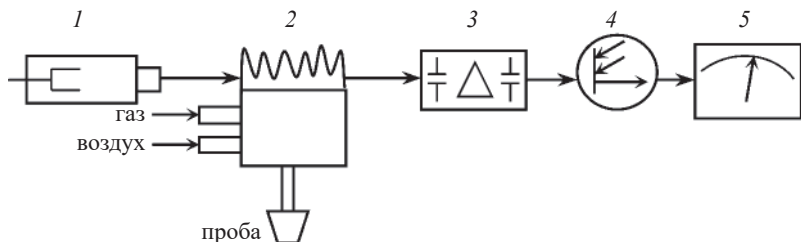


Рис. 3.41. Оптическая схема прибора в ААС:

1 — лампа с полым катодом; 2 — пламенный атомизатор; 3 — монохроматор;
4 — фотоэлемент; 5 — регистратор интенсивности излучения

Испарение и атомизация пробы. Для испарения проба раствора распыляется в токе воздуха (или смеси закиси азота и горючего газа) и в виде мельчайшего тумана увлекается потоком в пламенную горелку. В пламени ($T = 2000$ – 3000 °C) распыленная проба испаряется

и разлагается на атомы, способные поглощать или излучать свет. Для атомной абсорбции излучение света нежелательно, поэтому требуется такое пламя, чтобы оно только разлагало пробу на атомы, но не возбуждало и тем более не ионизировало ее атомы. Скорость поступления пробы в пламя, составляющая 1–10 см³/мин, сильно влияет на чувствительность и точность определений. Для атомизации пробы вместо пламени используют также графитовую кювету или вольфрамовую спираль.

Источник света для атомной абсорбции должен давать излучение в виде резких, ярких линий, соответствующих линиям поглощения анализируемого компонента. Интенсивность излучения должна быть постоянна во времени. В качестве такого источника используют лампы с полым катодом. Материал катода лампы изготавливается из того элемента, который определяют. В этом случае резонансные линии излучения лампы (рис. 3.42, линия 1) будут соответствовать линиям спектра поглощения определяемого элемента (рис. 3.42, линия 2).

Выделение линии. Для анализа необходимо выделить одну линию из числа других линий спектра лампы. Это достигается применением монохроматора. Полосу пропускания монохроматора (рис. 3.42, линия 3) можно менять изменением ширины входной и выходной щелей монохроматора.

Ширина спектральной линии источника излучения с учетом уширения составляет 0,002–0,005 нм. Полоса поглощения определяемого элемента должна быть, по крайней мере, в два раза шире ($\lambda_{\text{погл}} = 2 \lambda_{\text{излуч}}$).

Измерение интенсивности линий. В методе ААС содержание компонентов определяют по степени уменьшения интенсивности выделенной для анализа характеристической линии спектра лампы (рис. 3.42). Применение ФЭУ высокой чувствительности позволяет работать с узкими щелями в широком диапазоне интенсивностей спектральных линий. Для анализа обычно используют двухканальные приборы, в которых свет источника разделяется на две части. Одна часть света проходит через пламя в монохроматор, вторая непосредственно попадает в монохроматор, минуя пламя. Отношение

интенсивностей двух лучей света, прошедших через монохроматор, служит мерой поглощения света атомами определяемого элемента.

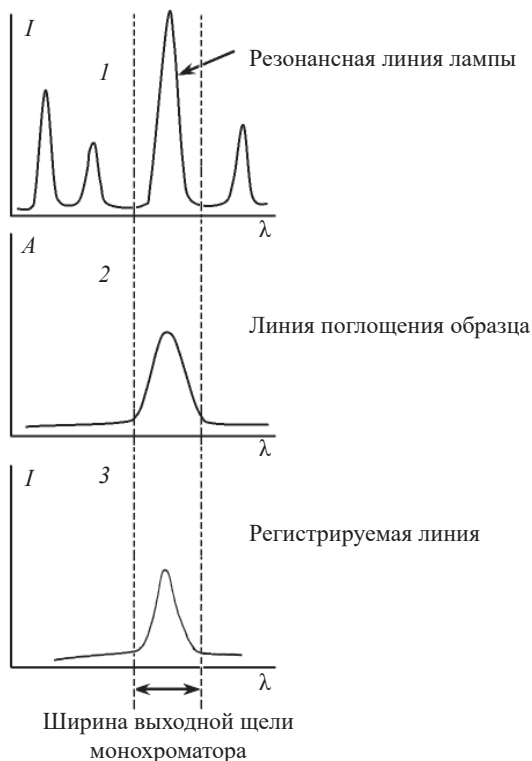


Рис. 3.42. Выделение и регистрация спектральной линии

Светопоглощение газообразными атомами подчиняется экспоненциальному закону убывания интенсивности в зависимости от толщины слоя (пути луча в пламени или графитовой кювете) и концентрации атомов:

$$I = I_0 e^{-k C \ell} \quad \text{и} \quad A = k C \ell,$$

где k — коэффициент поглощения.

Для определения концентрации используют расчетные методы градуировочного графика и добавок. При определении малых

концентраций широко используется экстракционное концентрирование определяемого компонента в пробе.

3.2.3. Атомно-эмиссионный спектральный анализ

Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭС) основан на определении химического состава вещества по его оптическому спектру, излучаемому возбужденными атомами этого вещества. Оптический эмиссионный спектр атома представляет собой ряд дискретных излучений, характеризующихся различной частотой и интенсивностью. Дискретные излучения связаны с переходами валентных электронов возбужденного атома с более высоких энергетических уровней на устойчивые стационарные орбиты.

В нормальном (невозбужденном) атоме его электроны занимают все возможные состояния, начиная с $1s$ -уровня и выше. Под влиянием внешних воздействий (нагрев, столкновение с быстро летящими частицами — электронами, ионами и др.) при неупругом соударении происходит переход валентных электронов атома на другие, более удаленные от ядра атома орбиты. Энергия атома возрастает, атом возбуждается. Возбуждение длится около 10^{-8} с, и электрон снова переходит с более удаленного уровня на прежний или задерживается на промежуточных орбитах. В процессе обратного перехода излучается энергия. Это излучение монохроматично, и его частота (ν , с^{-1} или Гц) определяется из уравнения

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h},$$

где E_1 и E_2 — энергии электрона на ближнем и на дальнем (возбужденном) уровнях, эВ; h — постоянная Планка.

Поскольку разности энергий $E_2 - E_1$, $E_2 - E_0$, $E_1 - E_0$ и т. д. не равны между собой, то и соответствующие частоты также будут различными. Появляется совокупность излучений, образующих спектр атома. В целом число возможных энергетических переходов определяется строением электронных уровней атома каждого элемента, и в первую очередь числом и размещением внешних, валентных электронов. А интенсивность излучаемых спектральных

линий определяется вероятностью осуществления отдельных переходов ($A_{i,n}$), числом атомов, в которых осуществляется данный переход (N_i), и температурой в соответствии с уравнением Больцмана:

$$I_{i,n} = N_i A_{i,n} h \nu_{i,n} = A_{i,n} N_0 \frac{q_i}{q_0} e^{-\frac{E_i}{kT}} h \nu_{i,n},$$

где N_0 — число атомов в основном состоянии; q_i/q_0 — статистические веса возбужденного и основного состояний; E_i — разность энергий между ними; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура.

Для эмиссии квантов света определенной частоты, т. е. для получения в спектре атома определенной спектральной линии, атому необходимо сообщить определенную энергию, которую называют потенциалом возбуждения данной линии. Для каждого атома наиболее легко совершаются переходы его валентных электронов на первый разрешенный возбужденный уровень и обратно.

Линии спектра, соответствующие переходам на основной уровень, называются *резонансными*. Особое аналитическое значение имеют резонансные линии, соответствующие переходу с первого возбужденного уровня на основной. Они обладают наиболее низким потенциалом возбуждения среди всех остальных линий спектра данного элемента и являются наиболее яркими, так как здесь наблюдается наибольшее число переходов электронов. Эти линии преимущественно используются для качественного обнаружения элементов. Потенциалы возбуждения резонансных линий элементов зависят от положения элемента в таблице Менделеева. Низкие потенциалы возбуждения (1,6–3,0 эВ) имеют щелочные металлы. У благородных газов — высокие потенциалы возбуждения (12–20 эВ). Большинство металлов занимают промежуточное положение. Если атом получит большую энергию возбуждения, чем требуется для перехода электронов на самый высокий энергетический уровень (самую дальнюю орбиту), то электрон будет выброшен за пределы атома. Произойдет *ионизация* атома. Если у атома имеется несколько валентных электронов, то он может быть ионизирован дважды, трижды и т. д. Энергия, необходимая для отрыва электрона, называется *потенциалом ионизации*.

К устройствам для атомизации и возбуждения спектров относятся:

1. *Газовое пламя* (например, состава ацетилен/воздух, ацетилен/кислород). Установка газового пламени позволяет легко обеспечить высокую стабильность горения пламени, но ввиду невысокой температуры (1800–3000 °С) применяется для определения элементов с низкими потенциалами возбуждения.

2. *Дуга постоянного тока*, представляющая собой стационарный газовый разряд, протекающий под действием напряжения порядка 200 В и силы тока 2–15 А. Температура дуги зависит от подводимой электрической мощности и природы газа в межэлектродном пространстве и достигает значений 4000–8000 °С. Этого достаточно для возбуждения спектров большинства элементов. Ее большим недостатком является перемещение анодного и катодного пятен по поверхности электродов, что влечет за собой изменение сопротивления столба дуги и, как следствие, флуктуацию интенсивности во времени. Эффект блуждания дуги можно понизить путем применения электродов с малым диаметром (до 3 мм). В этом случае анодное пятно покрывает весь торец электрода, и излучение становится более стабильным, но сохраняется опасность сильного обгорания электродов и изменения расстояния между ними, что может приводить к изменению температурного режима. Чтобы сгладить этот эффект, вводят балластное сопротивление (R_6). Согласно закону Ома, при $R_6 \gg R$ сила тока, равная $I = \frac{U}{R + R_6}$, будет сохраняться приблизительно постоянной и горение дуги стабилизируется.

3. *Дуга переменного тока*. Обычная дуга переменного тока при малой силе тока гореть не может. При переходе фазы переменного тока через нуль образуется пауза, во время которой электроды остывают, термоэлектронная эмиссия прерывается, и дуга гаснет. Для периодического поджига дуги используют активатор — высокочастотный контур, генерирующий небольшие искры между электродами для ионизации газа. В этих условиях горение дуги становится стабильным. Дуга переменного тока обладает тем преимуществом, что питается непосредственно от сети переменного

тока. Недостаток — менее полное испарение проб труднолетучих элементов.

4. *Высоковольтная конденсированная искра* (рис. 3.43) — представляет собой нестационарный, кратковременный электрический разряд под действием высокого напряжения, подаваемого на электроды (15 000–40 000 В). Для пробоя промежутка между электродами в 2–3 мм используется предварительное накопление заряда на конденсаторе.

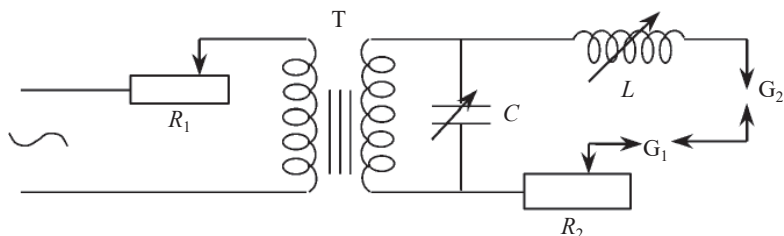


Рис. 3.43. Электрическая схема высоковольтной конденсированной искры:

R — сопротивление; L — катушка индуктивности; G — гальванометр;
 C — конденсатор; T — трансформатор

Температура в факеле искры достигает 8000–10 000 °С, а в канале плазмы — 30 000–40 000 °С, поэтому искра применяется для анализа трудновозбудимых элементов и, благодаря большой стабильности искрового разряда, широко используется для количественного определения. Из-за кратковременности импульсов (10^{-4} с) электроды в искре нагреваются и обгорают значительно меньше, чем в дуге. В процессе анализа теряется 1–5 мг вещества, в то время как при дуговом режиме — 10–50 мг.

Рассмотрим *методы введения пробы* в источник возбуждения. Монолитные пробы (металлы и сплавы), имеющие хорошую электропроводность, используются как электроды в виде стержней или кусков произвольной формы. Качество обработки поверхности и ее микрогеометрия очень сильно влияют на воспроизводимость результатов количественного АЭС-анализа. Вторым электродом является графитовый или угольный электрод. Порошковые пробы, смешанные

с угольной пылью или буферными смесями (KCl , Na_2SO_4), вводят в высверленное углубление в торце графитового или медного электродов, которые устанавливаются на месте нижних электродов. Верхним электродом служит стержень из спектрально чистого графита, заточенный на конус. Графитовые электроды являются одними из лучших, так как имеют простой спектр испускания, являются высокочистыми, хорошо проводят электрический ток, выдерживают высокую температуру. Тонко измельченный порошок пробы может вводиться в дуговой разряд просыпкой или вдуванием. Растворы наносят в виде капель в небольшое углубление на торце графитового электрода, предварительно пропитанного полистироловым лаком, предотвращающим проникновение раствора внутрь электрода. Раствор испаряют под инфракрасной лампой. Для повышения чувствительности анализа часто применяют метод фракционной дистилляции, позволяющий отделить примеси при испарении пробы или, наоборот, сконцентрировать легколетучие элементы на верхнем электроде, который затем используют в качестве основного.

Аппаратура для АЭС-анализа представляет собой целый комплекс приборов для проведения спектроскопических исследований. Кроме спектрального прибора, разлагающего спектр по длинам волн, должен быть генератор возбуждения спектра и ряд вспомогательных приборов для обработки спектрограмм и их идентификации. Если приемником излучения является фотопластинка, то для измерения плотности почернения спектральных линий требуются микрофотометры, для идентификации спектральных линий — спектропроекторы, а для измерения длин волн — измерительные микроскопы или компараторы. В случае фотоэлектрической регистрации применяются фотоэлектрические приемники или ФЭУ, а также специальные измерительные и регистрирующие устройства. В зависимости от способа регистрации спектра — визуального, фотографического или фотоэлектрического спектральные приборы называются соответственно стилоскопом, спектрографом, спектрометром или квантометром.

Основные оптические характеристики приборов для АЭС-анализа — дисперсия, разрешающая способность и светосила

определяются призмой или дифракционной решеткой, которые непосредственно разделяют лучи по длинам волн, а также шириной входной щели прибора. Идеальным следует считать прибор, на выходе которого распределение энергии не зависит от его конструкции и особенностей, а определяется только свойствами источника излучения. В этом случае на выходе получили бы ряд бесконечно узких спектральных линий (рис. 3.44).

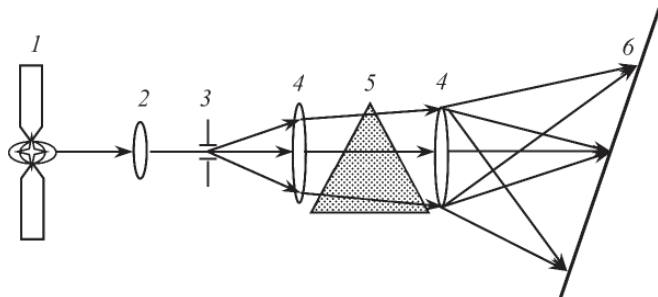


Рис. 3.44. Принципиальная оптическая схема прибора для АЭС:

1 — источник излучения; 2 — осветительная система; 3 — входная щель; 4 — фокусирующая оптика; 5 — диспергатор; 6 — фокальная поверхность

В действительности, даже если линии соответствуют монохроматическому излучению, они всегда имеют конечную ширину. Это связано с тем, что:

- спектральная линия является изображением входной щели, имеющей конечную ширину;

- геометрическое изображение уширяют дифракционные явления в приборе, погрешности и дефекты оптической системы, а также регистрирующее устройство.

Линейная дисперсия — способность призмы или дифракционной решетки пространственно разделять пучки лучей различных длин волн. Обычно пользуются *обратной линейной дисперсией* (ОЛД, Å/мм), отображающей интервал длин волн, приходящихся на 1 мм длины спектра:

$$\text{ОЛД} = \frac{\Delta\lambda}{\ell}.$$

Чем меньше ОЛД, тем больше расстояние в спектре между близкими по длине волн линиями и тем больше развернут спектр. Различают приборы малой, средней и высокой дисперсии. Призмённые приборы обладают малой и средней ОЛД (100–10 Å/мм), меняющейся с изменением длины волны. С увеличением длины волны дисперсия резко ухудшается. Приборы с дифракционной решеткой обладают высокой дисперсией (10–1 Å/мм), независимой от длины волны. Для интерференционных приборов дисперсия составляет 0,1–0,01 Å/мм.

Разрешающая способность (R) — величина, равная отношению средней длины волны к весьма малой разности двух соседних длин волн спектральных линий, еще видимых раздельно при бесконечно тонкой входной щели прибора:

$$R = \frac{\lambda_{\text{ср}}}{\lambda_2 - \lambda_1}.$$

Например, спектрограф ИСП-28 с фотографической регистрацией спектра испускания в области 3000 Å обладает разрешающей способностью в 10 000, т. е. он позволяет разрешать группы спектральных линий с расстоянием между ними в 0,3 Å. У приборов с дифракционной решеткой разрешающая способность составляет 60 000–120 000.

Светосила характеризует освещенность в спектре, даваемую прибором.

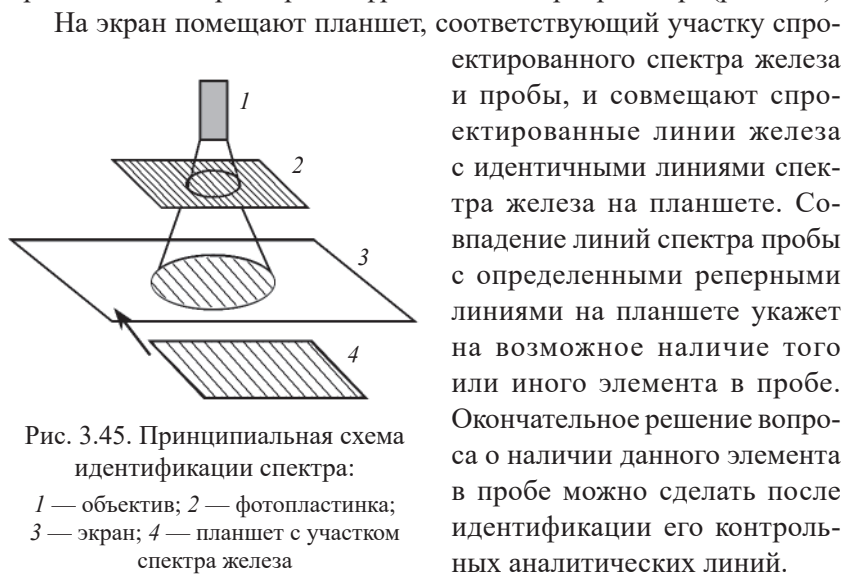
Качественный АЭС-анализ

Критерием присутствия какого-либо элемента в анализируемой пробе является наличие в спектре пробы характеристических спектральных линий этого элемента. Для идентификации элемента достаточно точно определить наличие в спектре пробы 3–4 линий этого элемента. Такие линии, называемые *аналитическими*, обычно выбираются из числа наиболее интенсивных резонансных линий, потенциал возбуждения которых является минимальным. Их называют *последними* линиями, так как при уменьшении концентрации элемента в пробе они исчезают из спектра в последнюю очередь. При выборе аналитических линий следует учитывать возможность

наложения на них линий других элементов. Существенную роль играет дисперсия спектрального прибора. Чем больше дисперсия, тем меньше вероятность наложения. Использование узкой щели также снижает вероятность наложения. При этом снижается интенсивность сплошного фона в спектре и легче выявляются слабые спектральные линии, в результате чувствительность анализа возрастает.

В обычных АЭС-анализах металлов и сплавов вполне пригодны приборы со средней дисперсией, для анализа руд и минералов — с высокой дисперсией. При фотографическом методе регистрации спектра для идентификации линий применяют специальные атласы спектра железа, который служит эталоном. Атлас включает в себя набор планшетов с фотографиями отдельных участков спектра. Над спектром железа нанесены реперные линии, отмечающие положение аналитических линий отдельных элементов.

При выполнении анализа на фотопластинку рядом со спектром пробы неизвестного состава впечатывают спектр железа и миллиметровую шкалу, облегчающую выделение требуемого участка спектра пробы и железа при их расшифровке на спектропроекторе (рис. 3.45).



Полуколичественный АЭС-анализ с визуальной регистрацией в основном применяется для анализа сплавов. В этом методе яркость линии анализируемой примеси сравнивают с яркостью линии основного элемента сплава. Сравнимые линии должны быть близко расположены друг к другу. Когда яркости линий приблизительно равны, примерное содержание примеси определяют по таблицам, которые заранее составлены для каждого сплава. Например, при оценке содержания хрома в легированных сталях если интенсивность линии хрома при $\lambda = 5208 \text{ \AA}$ равна интенсивности линии железа при $\lambda = 5202 \text{ \AA}$, то содержание хрома приблизительно равно 0,1 %, а если интенсивности линий хрома при $\lambda = 4646 \text{ \AA}$ и железа при $\lambda = 4647 \text{ \AA}$ равны, то содержание хрома составляет примерно 0,7–1,1 %.

Фотографический метод исчезающих линий пригоден для определения небольших концентраций. Этот метод основан на том, что число линий в спектре элемента зависит от концентрации его в пробе. Например, если содержание олова в пробе около 0,001 %, в спектре пробы есть только слабая линия олова при $\lambda = 2839,4 \text{ \AA}$. При содержании олова на уровне 0,1 % в спектре есть линии олова с длинами волн 2839,4; 3034,1 и 2426,4 \AA и слабая линия при $\lambda = 2421,7 \text{ \AA}$.

Фотографический метод сравнения основан на том, что наряду со спектром неизвестной пробы впечатывают спектры ряда проб стандартов с известным содержанием определяемого элемента. Визуально сравнивают почернение линий пробы и стандартов и, при относительном равенстве интенсивностей линий, приравнивают концентрацию элемента в пробе к концентрации его в соответствующем стандарте.

Количественный АЭС-анализ

Количественное содержание элемента в пробе определяется по интенсивности его характеристических спектральных линий. Поскольку интенсивность спектральной линии (I) зависит от целого ряда трудно контролируемых факторов (см. уравнение Больцмана, с. 160), их учет находит выражение в эмпирическом уравнении Ломакина — Шайбе:

$$I = a C^b,$$

где C — концентрация элемента в плазме источника света; a и b — постоянные, зависящие от свойств источника возбуждения: скорости поступления элемента из пробы в облако разряда (a), условий возбуждения и самопоглощения спектральных линий (b).

Вследствие пространственного расширения возбужденной плазмы и существования градиента температур внутри плазмы происходит обратное поглощение излучения. Так как наиболее горячей является центральная часть плазмы, то поглощаются преимущественно центры линий (рис. 3.46, линия 2). В предельном случае интенсивность центра линий становится пренебрежимо малой по сравнению с интенсивностью краев (крыльев) (рис. 3.46, линия 3). Это явление *самообращения*.

Самопоглощение наблюдается преимущественно при резонансных линиях. Так как концентрации в самой пробе и в плазме, как правило, не совпадают, интенсивность линий связывают с концентрацией определяемого элемента в пробе с помощью эталонов.

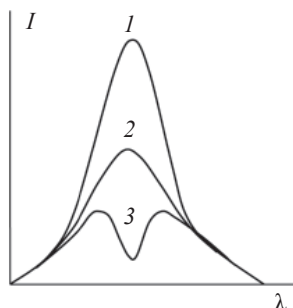


Рис. 3.46. Форма спектральной линии:

- 1 — типичный профиль;
- 2 — при самопоглощении;
- 3 — при самообращении

В каждом новом опыте условия возбуждения могут меняться из-за колебаний напряжения сети, изменения расстояния между электродами и различного состояния их поверхности. Для компенсации изменений, которые могут произойти в процессе возбуждения и регистрации спектра, используют элемент сравнения — внутренний стандарт. Измерение интенсивности спектральных линий определяемого элемента проводят относительно интенсивности спектральных линий внутреннего стандарта. Внутренним стандартом может быть элемент основы пробы или элемент, который вводится специально, если заранее известно, что его нет в образце.

Для количественного анализа в качестве *аналитических* выбирают такие линии, которые имеют наибольшую концентрационную чувствительность в заданном интервале концентраций. Затем

для них подбирают такие линии внутреннего стандарта, которые имеют близкий потенциал возбуждения с выбранными линиями определяемого элемента, не сильно различаются по интенсивности и не имеют наложения линий других элементов. Подобранная таким образом пара линий называется *гомологической парой*. На основании уравнения Ломакина — Шайбе можно написать:

$$\frac{I_x = a C_x^b}{I_{\text{сп}} = a' C_{\text{сп}}^b} = a' C_x^b,$$

$$\lg \frac{I_x}{I_{\text{сп}}} = \lg a' + b \lg C_x.$$

Согласно этому *уравнению гомологической пары*, изменение относительной интенсивности спектральной линии определяемого элемента происходит главным образом за счет изменения его концентрации в облаке разряда.

Фотографическая регистрация спектра

Воздействие излучения на пластинку характеризуется плотностью почернения проявленного изображения, которая равна логарифму отношения интенсивности света, прошедшего через прозрачное место эмульсии фотопластинки (вне изображения), к интенсивности света, прошедшего через почерненный слой (в месте проявленного изображения). Плотность почернения S зависит от количества лучистой энергии (экспозиции), падающей на пластинку (H):

$$H = E t^p,$$

где E — освещенность пластинки, люкс, $E = k I$; I — интенсивность излучения; t — время экспозиции; p — коэффициент Шварцшильда, показывающий, что почернение зависит от времени экспозиции иначе, чем от интенсивности. Тогда $H = k I t^p$.

Для каждой фотопластинки существует своя связь между почернением и количеством освещения, вызвавшим это почернение. Эта зависимость выражается графически в виде кривой, называемой *характеристической кривой фотопластинки* (рис. 3.47). Для ее

построения используется ступенчатый ослабитель — кварцевая пластинка, покрытая полупроницаемым слоем платины различной толщины.

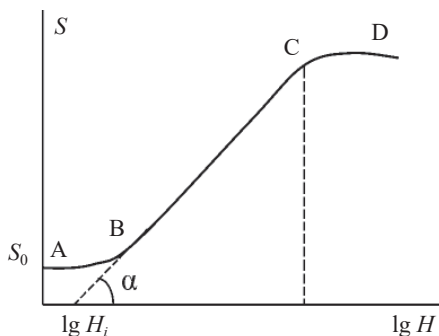


Рис. 3.47. Характеристическая кривая фотопластинки
(пояснения в тексте)

Нижняя часть кривой, идущая параллельно оси абсцисс, определяет величину фотографической вуали S_0 . На участке АВ — области недодержек почернение медленно растет с увеличением экспозиции. ВС — область нормальных почернений, CD — область передержек (соляризация пластинки). Для фотографических работ используется область нормальных почернений, где зависимость $S = f(H)$ линейна и может быть представлена выражением

$$S = \gamma (\lg H - \lg H_i)$$

или

$$S = \gamma (\lg k I t^p - \lg H_i),$$

где $\gamma = \operatorname{tg} \alpha$ — контрастность фотопластинки (для мягких пластинок $\gamma = 0,9-1,15$, для контрастных $\gamma = 1,7-2,0$, для особо контрастных $\gamma = 2,4-3,0$); $\lg H_i$ — инерция фотопластинки (фотопластинка начинает работать при некотором начальном освещении).

Для гомологической пары линий можно записать:

$$S_x = \gamma \lg I_x + \gamma \lg k t^p - \gamma \lg H_i$$

$$\text{и } S_{\text{ср}} = \gamma \lg I_{\text{ср}} + \gamma \lg k t^p - \gamma \lg H_i.$$

Найдем относительное почернение, т. е. разность почернений ΔS :

$$S_x - S_{cp} = \Delta S = \gamma (\lg I_x - \lg I_{cp}),$$

$$\Delta S = \gamma \lg \frac{I_x}{I_{cp}}.$$

На основании уравнения гомологической пары имеем

$$\Delta S = \gamma \lg a' + \gamma b \lg C_x = A + B \lg C_x.$$

Получаем прямолинейную зависимость разности почернений гомологической пары линий от концентрации определяемого элемента в облаке разряда: $\Delta S = A + B \lg C_x$.

Фотоэлектрическая регистрация спектра

Она основана на измерении интенсивности монохроматического излучения спектральной линии определяемого элемента и линии сравнения по величине фототока, многократно усиленного в ФЭУ. Требуемая аналитическая линия выделяется из спектра при помощи выходной щели и проецируется на фотокатод умножителя.

Фотоэлектрические приборы с последовательной регистрацией спектра называются спектрометрами, а с одновременной регистрацией спектральных линий нескольких элементов пробы — квантометрами. Квантометры и спектрометры выполняются в обычном варианте и вакуумном. В вакуумной области спектра ($\lambda < 200$ нм) находятся более чувствительные линии углерода, фосфора, серы и других элементов и фиксируется гораздо меньше мешающих линий железа.

Фотоэлектрические установки дают возможность измерить относительные интенсивности двух спектральных линий. Между величиной электрического сигнала и концентрацией определяемого элемента существует прямолинейная функциональная связь, устанавливаемая построением градуировочного графика по соответствующим эталонам. Точность определения составляет 2–3 %, время определения 1–2 мин.

Расчетные методы количественного АЭС-анализа

1. *Метод трех эталонов* — основан на построении градуировочного графика в соответствии с уравнением

$$\Delta S = S_x - S_{\text{ср}} = A + B \lg C_x.$$

Для построения графика на пластинке помимо спектра анализируемой пробы в аналогичных условиях фотографируют спектры минимум трех эталонов, т. е. трех образцов вещества или материала с точно известным химическим составом, аналогичным составу определяемой пробы. Концентрация определяемого элемента в эталонах должна изменяться примерно в одинаковое число раз и охватывать интервал, несколько превосходящий интервал концентраций анализируемого элемента в пробах. Затем на микрофотометре измеряют плотности почернений спектральных линий гомологической пары для соответствующих концентраций C_x в пробе и C_1, C_2, C_3 в эталонах. По относительным почернениям ΔS для эталонов и соответствующим им логарифмам концентраций строят градуировочный график (рис. 3.48) и по относительному почернению спектральной линии анализируемого элемента в анализируемой пробе определяют его концентрацию.

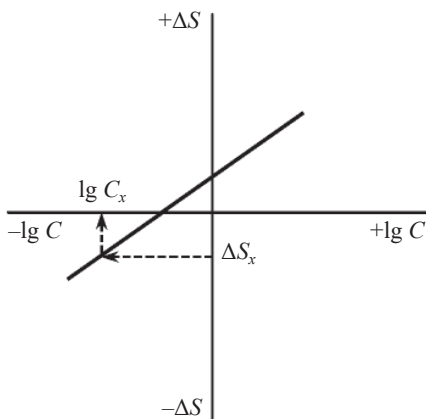


Рис. 3.48. Градуировочный график зависимости $\Delta S - \lg C$

Фотографирование спектров на одной пластинке исключает грубые ошибки, связанные с источником света, но спектры эталонов занимают много места, а для их фотографирования требуется дополнительное время. Если интенсивность спектральных линий аналитической пары одинакова, то

$$\Delta S = 0 \quad \text{и} \quad \lg C_0 = \lg \frac{a'}{B} = \text{const.}$$

Таким образом, точка с координатами $(\Delta S_0, \lg C_0)$ является постоянной точкой на графике. Наличие этой точки позволяет сократить количество эталонов при переходе к другой пластинке. Для построения графика берется один эталон.

2. *Метод постоянного графика.* В области нормальных почернений градуировочная прямая не будет зависеть от контрастности пластинки γ . Следовательно, можно записать

$$\frac{\Delta S}{\gamma} = \lg \frac{I_x}{I_{\text{сп}}} = \lg a' + b \lg C_x.$$

Найдя значения $\lg \frac{I_x}{I_{\text{сп}}}$ для эталонов и образцов, строят график в координатах $\lg \frac{I_x}{I_{\text{сп}}} - \lg C$. Его можно использовать для анализа однотипных образцов, сфотографированных на других пластинках. График сползает, поэтому на каждой пластинке рекомендуется фотографировать один контрольный эталон. Если точка не ложится на график, то через нее проводят прямую, параллельную твердому графику.

3. *Метод добавок.* Градуировочный график в этом методе строят с использованием искусственных добавок определяемого элемента, вводимых в пробу. Добавки вводят в виде того молекулярного соединения, в каком анализируемый элемент присутствует в пробе.

График строят в координатах $\lg \frac{I_x}{I_{\text{сп}}} - \lg C$ (рис. 3.49). При малых концентрациях берут числовые значения отношений интенсивностей и концентраций, а не их логарифмы, т. е. строят зависимость $\frac{I_x}{I_{\text{сп}}} - C$.

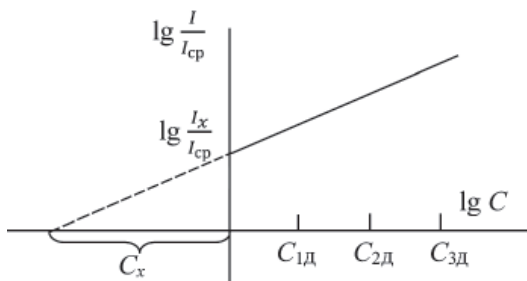


Рис. 3.49. Определение концентрации методом добавок с построением графика

3.2.4. Рентгеноспектральный анализ

3.2.4.1. Возбуждение рентгеновского спектра

Рентгеноспектральный анализ (РСА) элементного состава вещества основан на возбуждении *характеристического рентгеновского излучения* химических элементов, выделении этого излучения и измерении его интенсивности. Характеристический спектр излучения индивидуален для каждого элемента, а его интенсивность является функцией концентрации элемента. Спектр рентгеновского излучения лежит в области длин волн 0,01–100 нм, перекрываясь в коротковолновой части с γ -излучением, а в длинноволновой — с УФ-спектром. Практически чаще всего используют длины волн в диапазоне 0,04–1,80 нм.

В рамках РСА можно выделить 4 основных направления:

- анализ по первичным эмиссионным спектрам;
- анализ по вторичным эмиссионным спектрам;
- анализ по спектрам поглощения;
- анализ по фото- и оже-электронам.

С помощью РСА можно решать задачи по увеличению экспрессности анализа, развитию приемов дистанционного анализа и автоматического контроля технологических процессов, созданию новых способов локального анализа. Диапазон определяемых

концентраций от 10^{-4} – 10^{-2} до 100 %. Погрешность может быть доведена до 0,1–0,5 %.

Первичное рентгеновское излучение возникает при бомбардировке атомов твердого тела заряженными элементарными частицами (электронами, протонами), обладающими большой энергией. Эту энергию электрон получает в результате ускорения в электростатическом поле большой напряженности. В качестве источника первичного рентгеновского излучения используется глубоко вакуумированная рентгеновская трубка, в которой накалившаяся нить катода выделяет электроны, ускоряемые в сторону анода приложенным к трубке напряжением 10–70 кВ.

Возбуждение рентгеновских лучей бомбардировкой твердого тела протонами и более тяжелыми ионами возможно при ускорении их до высоких энергий в электростатических генераторах или циклотронах. Источниками рентгеновского излучения являются также некоторые радиоактивные изотопы, которые либо испускают сами рентгеновское излучение (^{55}Fe , ^{109}Cd), либо выбрасывают электроны или α -частицы (^{210}Po), бомбардируя которыми твердое тело, можно получить рентгеновское излучение.

Электрон, летящий со скоростью v , при ударе о вещество испытывает резкое торможение, теряя свою кинетическую энергию. Большая часть этой энергии (p) расходуется на взаимодействие с материалом вещества, превращаясь в тепло, а оставшаяся энергия переходит в энергию электромагнитного излучения, длина волны которого, в зависимости от энергии электрона, определяется уравнением

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{mv^2}{2} - p,$$

где h — постоянная Планка, Дж·с; c — скорость света в вакууме, м/с; λ — длина волны излучения, нм; m — масса частицы, г.

Появление этого излучения связано с отклонением летящего электрона от первоначального направления движения в результате импульса притяжения положительно заряженных ядер атомов. По законам электродинамики заряженная частица при изменении траектории движения теряет часть энергии в виде электромагнитного излучения.

Так как угол отклонения колеблется в широких пределах (от 0 до 180°) и многие электроны многократно меняют траекторию движения (рис. 3.50), прежде чем рассеют всю свою энергию, то излучение будет иметь сплошной набор длин волн, ограниченных со стороны коротковолновой части вполне определенной длиной волны λ_{\min} , определяемой из максимальной кинетической энергии электрона.

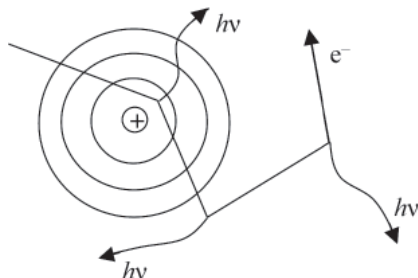


Рис. 3.50. Схема движения электрона и возникновения тормозного излучения

Если $p \ll mv^2/2$ и кинетическая энергия переходит в электромагнитное излучение при единичном ударе, то

$$\frac{hc}{\lambda_{\min}} = \frac{mv^2}{2} = q_e U$$

и
$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{q_e U},$$

где U — напряжение на трубке, В; q_e — заряд электрона, равный $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

После подстановки в формулу соответствующих значений постоянной Планка, скорости света, заряда электрона и перевода джоулей в вольт-кулоны ($1 \text{ Дж} = 1 \text{ В} \cdot \text{Кл}$) получаем формулу Дюана — Гента:

$$\lambda_{\min} = \frac{1240}{U} \text{ нм.}$$

Этот вид рентгеновского излучения называется *тормозным* или *сплошным рентгеновским спектром*. Максимум интенсивности тормозного спектра приходится на участок с $\lambda_{\max} = 1,5 \lambda_{\min}$.

Энергия, определяемая площадью под кривой, возрастает по мере увеличения порядкового номера элемента, используемого в качестве материала антикатада рентгеновской трубки, и прилагаемого к ней напряжения (рис. 3.51).

Возникновение *характеристического рентгеновского спектра* связано с той частью энергии электрона, которая идет на взаимодействие с веществом (материалом анода трубки). При постепенном увеличении напряжения, подаваемого на трубку, кинетическая энергия электрона возрастает, не вызывая качественного изменения спектра. Но при определенном напряжении вид спектра резко меняется. Появляются резкие максимумы интенсивного излучения, соответствующие линиям характеристического спектра (рис. 3.52).

Напряжение, при котором появляются такие линии, называется *потенциалом возбуждения*. При этом напряжении энергии летящих электронов достаточно, чтобы выбить электроны с внутренних оболочек атома вещества. Минимальные потенциалы возбуждения для некоторых элементов приведены в таблице.

Энергетические уровни атома классифицируются как *K, L, M, N, Q* и т. д. Абсолютная энергия электронов возрастает от ядра, т. е. от *K*-уровня к *Q*-уровню, а энергия связи с ядром, наоборот, возрастает от *Q*-уровня к *K*-уровню. Любая замкнутая система стремится к минимуму энергии.

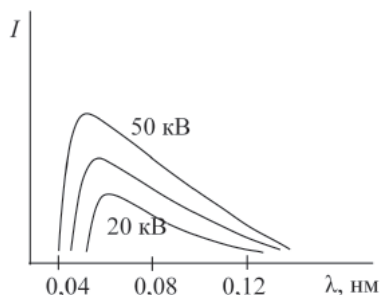


Рис. 3.51. Тормозной рентгеновский спектр

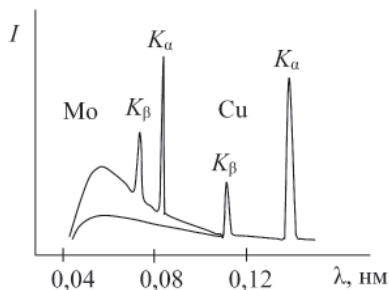


Рис. 3.52. Характеристические спектры *K*-серий молибдена и меди на тормозном спектре

Минимальные потенциалы возбуждения

Порядковый номер элемента	Элемент	$E_{\text{возб. min}}, \text{кВ}$			
		K	L_1	L_2	L_3
11	Na	1,0			
26	Fe	7,1	0,8		
40	Zr	18,0	2,5		
50	Sn	29,2	4,4	4,1	3,9
70	Yb	61,3	10,5	10,0	8,9
90	Th	109,6	20,5	19,7	16,3

Если выбить электрон с K -уровня, появившуюся вакансию (дырку), обладающую меньшей энергией движения электрона, занимают электроны более удаленных уровней, выделяя избыток энергии в виде кванта электромагнитного излучения. Так как энергетические состояния электронов на каждом уровне вполне определены, то в результате перехода электрона выделяется энергия излучения определенной частоты. Электронные переходы классифицируют по уровню, на который электроны переходят (рис. 3.53).

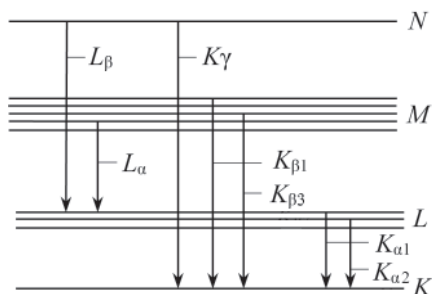


Рис. 3.53. Схема электронных переходов характеристического рентгеновского спектра

Например, K -серия характеризуется переходом на K -уровень, L -серия — переходами на L -уровень. Все линии серий возникают одновременно. Для переходов внутри серии применяют индексы: α , β , γ . Все переходы электронов, характеризующиеся изменением

главного квантового числа на единицу, классифицируются как α -переходы, на два — β -переходы, на три — γ -переходы.

У электронов, находящихся на одной орбитали, — различные магнитные квантовые числа, и электроны будут находиться на разных подуровнях одного и того же уровня. Это учитывается цифровыми индексами. Но не все переходы разрешены, многие из них маловероятны. Наиболее вероятен переход с ближнего уровня. Так, например, энергия излучения K_α -перехода меньше, чем K_β -перехода, но α -переходов будет много больше, и интенсивность излучения α -линии окажется наибольшей. Относительная интенсивность линий K -серии характеризуется примерно как $K_{\alpha 1} : K_{\alpha 2} : K_{\beta 1} = 4 : 2 : 1$.

Связь частоты излучения с определенным элементом описывается законом Мозли:

$$\nu = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

где R — константа Ридберга; Z — порядковый номер элемента; σ — постоянная экранирования для данного элемента; n_1 и n_2 — главные квантовые числа ($n_1 < n_2$).

Для линий K -серии частота излучения равна: $\nu = 0,248 \cdot 10^{16} (Z - 1)^2$.

3.2.4.2. Рентгеновская флуоресценция

Если вещество облучать не потоком электронов, а потоком рентгеновских лучей, то возникнет вторичное рентгеновское излучение — *рентгеновская флуоресценция*. Флуоресцентное излучение состоит только из характеристического излучения и не содержит тормозного излучения, поскольку фотон не заряжен. В общем случае при прохождении рентгеновского излучения через вещество происходит рассеяние и поглощение этого излучения. При рассеянии фотоны меняют направление своего движения с частичной передачей энергии (*некогерентное* рассеяние) и без изменения частоты излучения (*когерентное* рассеяние).

При поглощении фотоны отдают атому свою энергию и полностью исчезают, но из атома выбрасывается фотоэлектрон, получивший эту энергию, а во внутренней оболочке атома образуется вакансия.

Заполнение этой вакансии более удаленным от ядра электроном может сопровождаться испусканием фотона характеристического флуоресцентного рентгеновского излучения (*радиационный переход*) или же выбрасыванием из атома еще одного электрона и образованием еще одной вакансии (*безрадиационный* или *оже-переход*). Такой переход не сопровождается флуоресцентным рентгеновским излучением. Ниже представлена схема этого двухступенчатого процесса:

первичный процесс: $h\nu + A \rightarrow A^{+*} + e^-_{ph}$;

вторичный процесс: $A^{+*} \rightarrow A^+ + h\nu_{ph}$,
или $A^{+*} \rightarrow A^{++} + e^-_{ph-оже}$.

Отношение числа атомов, совершивших радиационный переход на каком-либо i -м уровне, к общему числу атомов, у которых выброшен электрон с этого уровня, характеризует выход флуоресценции i -го уровня. Выход флуоресценции (W_k) растет с ростом атомного номера элемента и глубиной оболочки. Так, для K -оболочки элементов с № 20–80 выход флуоресценции W_k растет от 0,13 до 0,95, а для L -оболочки этих же элементов — от 0,01 до 0,38. Излучение флуоресценции особенно велико в том случае, когда собственное излучение рентгеновской трубки имеет длину волны, близкую к краю поглощения определяемого элемента.

Для диспергирования рентгеновских лучей дифракционные решетки и призмы не подходят, так как рентгеновские лучи проходят через них, не преломляясь. Длина волны рентгеновского излучения сопоставима с размерами кристаллической решетки, поэтому для разложения рентгеновских лучей используются кристаллы кварца, кальцита, топаза, флюорита, слюды, гипса, фторида лития и др.

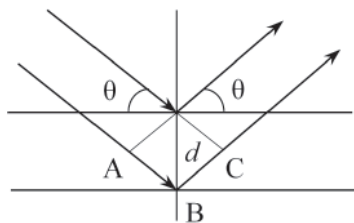


Рис. 3.54. Дифракция рентгеновских лучей

Элементарная ячейка кристалла повторяет себя многократно, поэтому в кристалле имеется целый набор параллельных плоскостей, расположенных друг от друга на строго определенном расстоянии d (рис. 3.54).

Рентгеновский луч, падая на кристалл под углом θ , отражается от плоскостей кристалла под таким же углом. Если один луч отразится от первой плоскости, а второй — от второй, то при одной и той же длине волны произойдет их усиление, другие лучи будут гаситься. Имеем дифракционную картину. Условия дифракции описываются уравнением Вульфа — Брегга

$$n \lambda = 2 d \sin \theta,$$

где n — порядок отражения, целое число, указывающее, сколько длин волн укладывается в разности хода лучей ($n \lambda = |AB| + |BC|$); λ — длина волны, нм, Å; d — межплоскостное расстояние, нм, Å.

В одном порядке отражения с ростом λ растет и угол θ . Изменяя угол, можно наблюдать максимальное отражение различных длин волн. В реальных условиях угол θ меняется от 5° до 75° , и поскольку $\sin \theta \leq 1$, то длина волны λ регистрируется в пределах $(0,15-1,9) d$.

Кристаллы, на которых происходит дифракция рентгеновских лучей, называют *кристалл-анализаторами*. К ним предъявляются два основных требования: они должны обладать высокой светосилой и хорошей разрешающей способностью. Разрешающая способность тем выше, чем меньше межплоскостное расстояние. Светосила характеризуется интегральным отражением R , физический смысл этой величины — отношение полной энергии дифрагированного излучения к энергии падающего изотропного (равномерного по интенсивности во всех направлениях) излучения.

Поглощение рентгеновского излучения

При прохождении рентгеновского излучения через слой вещества интенсивность излучения ослабевает в результате поглощения и рассеяния в соответствии с уравнением

$$I = I_0 e^{-\mu d},$$

где μ — линейный коэффициент ослабления; d — толщина слоя вещества, через который прошел рентгеновский пучок; I — интенсивность излучения, прошедшего через вещество; I_0 — интенсивность падающего пучка рентгеновских лучей.

Линейный коэффициент ослабления определяется суммой

$$\mu = \tau + \sigma,$$

где τ — линейный коэффициент поглощения; σ — линейный коэффициент рассеяния. В реальных условиях анализа $\tau \gg \sigma$, и суммарный коэффициент ослабления практически определяется линейным коэффициентом поглощения, т. е. $\mu \equiv \tau$.

Линейный коэффициент поглощения характеризует фотоэлектрическое поглощение излучения на пути 1 см, обуславливающее возникновение характеристического флуоресцентного излучения облучаемого вещества. При сечении пучка площадью 1 см² на пути в 1 см он пересечет массу вещества, равную объемной плотности ρ , г/см³. При толщине слоя d лучи пересекут массу m , г/см²:

$$m = \rho d,$$

называемую *поверхностной плотностью*.

Выразив из этой формулы величину d , подставив ее в уравнение $I = I_0 e^{-\mu d}$, получим

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu m}{\rho}} = I_0 e^{-\mu_m m},$$

где $\mu_m = \mu/\rho$ — массовый коэффициент ослабления, см²/г.

Аналогично массовый коэффициент поглощения τ_m характеризует поглощение при прохождении пучка через слой вещества с поверхностной плотностью m . Выражение $\mu_m \equiv \tau_m$ остается справедливым. Поглощение первичного рентгеновского излучения возрастает с увеличением длины волны и порядкового номера элемента. Массовый коэффициент поглощения и, соответственно, массовый коэффициент ослабления приблизительно определяются эмпирической формулой

$$\tau_m = \frac{K N_A}{A} Z^4 \lambda^3 \cong \mu_m,$$

где K — константа; N_A — число Авогадро; A — атомная масса элемента; Z — порядковый номер элемента; λ — длина волны.

В процессе поглощения фотоэлектроны выбиваются из различных внутренних электронных оболочек атома, поэтому τ_m можно

представить как сумму всех частичных коэффициентов поглощения, отражающих выход фотоэффекта с соответствующих электронных оболочек:

$$\tau_m = \sum (\tau_m)_i = \tau_{m(K)} + \tau_{m(L_1)} + \tau_{m(L_2)} + \dots$$

Если энергия поглощаемых фотонов E_{ph} превосходит энергию связи электронов самого внутреннего K -уровня (E_K), то τ_m определяется суммой всех членов этого уравнения. При постепенном уменьшении E_{ph} длина волны растет, и массовый коэффициент поглощения быстро возрастает до момента, когда E_{ph} станет равной E_K , а длина волны — равной λ_K . При дальнейшем возрастании длины волны энергия фотона станет меньше энергии связи электрона на K -уровне и поглощение K -оболочкой прекратится, коэффициент τ_m скачкообразно уменьшится, так как из уравнения выпадает первое слагаемое ($\tau_{m(K)}$). Длина волны λ_K , соответствующая резкому спаду поглощения, называется *K -краем поглощения* данного элемента (рис. 3.55).

При дальнейшем возрастании длины волны массовый коэффициент поглощения снова будет возрастать, но при переходе через L_1 -, L_2 -, L_3 -края поглощения будут прекращаться фотоэффекты с соответствующих оболочек атома, а τ_m будет каждый раз скачкообразно уменьшаться. Из суммарного уравнения массового коэффициента поглощения выпадут соответственно второй, третий и т. д. члены.

Скачок поглощения (S) определяется отношением массовых коэффициентов поглощения в начале (τ'_m) и конце (τ''_m) скачка:

$$S = \frac{\tau'_m}{\tau''_m} > 1.$$

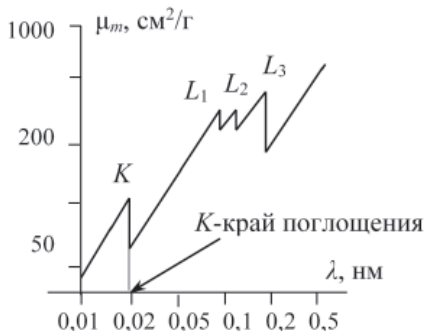


Рис. 3.55. Зависимость массового коэффициента ослабления от длины волны для Pt

С возрастанием порядкового номера элемента величина скачков поглощения убывает. Например, для Al ($Z = 13$) $S = 12,6$, а для Pb ($Z = 82$) $S = 5,4$.

Принципиальная схема установки для РСФА

Основными элементами рентгеновского спектрометра (рис. 3.56) являются:

- источник возбуждения спектра — рентгеновская трубка высокой энергии;
- система выделения характеристического рентгеновского излучения — коллиматор и кристалл-анализатор;
- система измерения и регистрации интенсивности линий (в том числе и интегральной) — счетчики рентгеновских квантов.

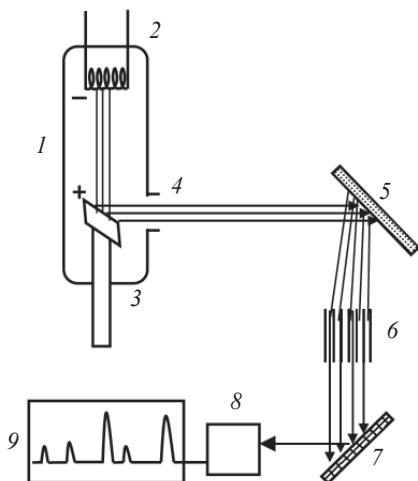


Рис. 3.56. Схема рентгеновской спектрометрической установки:

- 1 — рентгеновская трубка; 2 — катод; 3 — анод; 4 — окно; 5 — образец;
6 — коллиматор Соллера; 7 — кристалл-анализатор; 8 — детектор;
9 — регистрирующее устройство

Рентгеновская трубка, предназначенная для рентгенофлуоресцентного анализа, характеризуется энергетическим выходом, чистотой спектра и стабильностью излучения. Напряжение на трубке

составляет 30–60 кВ, вакуум — 10^{-4} – 10^{-6} мм рт. ст. Анод трубки изготавливается из вольфрама, молибдена, меди, хрома, рения и др. Для анализа легких элементов используется хромовый анод, для тяжелых элементов — вольфрамовый. Зеркало анода тщательно полируется. Окно трубки изготавливается из ультратонкой бериллиевой фольги.

Для создания параллельного пучка излучения применяется коллиматор, состоящий из набора параллельных пластинок, изготовленных из молибденовой или никелевой фольги толщиной 0,05 мм и длиной 100 мм. Расстояние между пластинками 0,125–0,5 мм. Увеличение степени коллимации способствует образованию резких линий и увеличению отношения сигнал/фон, несмотря на общее уменьшение интенсивности. Остаточная расходимость лучей составляет (0,1–0,5)°.

Для разложения рентгеновских лучей в спектр и одновременного их фокусирования используют кристалл-анализаторы из различных материалов. Длины волн регистрируют в пределах $0,175 d < \lambda < 1,9 d$. Например, для кварца — в пределах 0,047–0,596 нм, для фторида лития — в пределах 0,050–0,765 нм.

Приемниками рентгеновского излучения служат счетчики Гейгера, пропорциональные и сцинтилляционные счетчики с ФЭУ. *Счетчик Гейгера* обладает хорошей стабильностью и очень малым фоном, поэтому особенно удобен для обнаружения очень малых концентраций. Также его преимуществом является простота электронной схемы. Наиболее серьезный его недостаток — ограниченная скорость счета импульсов. *Пропорциональный счетчик* во многом аналогичен счетчику Гейгера. В *сцинтилляционных счетчиках* люминисцирующие кристаллы из фосфора, йодида цезия или йодида натрия, активированные таллием, преобразуют рентгеновское излучение в видимый свет, который, в свою очередь, преобразуется ФЭУ в электрические импульсы. Эффективность сцинтилляционных счетчиков намного больше, чем газовых счетчиков, к которым относятся пропорциональные счетчики и счетчики Гейгера, поэтому сцинтилляционные счетчики нашли наиболее широкое применение.

3.2.4.3. Аналитическое применение РСФА

РСФА пригоден для качественного и количественного анализа всех элементов, начиная с Na. Данным методом можно анализировать монолитные или порошкообразные твердые пробы, жидкие вещества и иногда газы. Растворы непосредственно наливают в кюветы или выпаривают на подложке из фильтровальной бумаги, либо определяемый элемент осаждают из раствора с каким-либо коллектором. Отфильтрованный и высушенный осадок прессуют в таблетки. Металлические образцы обрабатывают на токарном станке до соответствующего размера или пробу отливают в готовом виде. Поверхность тщательно травят и полируют. Неоднородные твердые пробы гомогенизируют растворением в кислоте, воде, органических растворителях. Порошкообразные пробы сплавляют с бурой или смешивают с Li_2CO_3 и крахмалом. В ряде случаев к порошковой пробе добавляют 9-кратное количество поваренной соли и воды, полученную суспензию наносят тонким слоем на фильтровальную бумагу. В принципе каждую пробу независимо от ее формы и размеров можно проанализировать без разрушения образца.

Качественный РСФА

В основе качественного РСФА лежит *закон Мозли*:

$$\nu = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

связывающий частоту линий характеристического спектра с атомным номером элемента (см. с. 179).

В кристалл-дифракционном методе РСФА длина волны связана с углом дифракции уравнением Вульфа — Брегга

$$n \lambda = 2 d \sin \theta,$$

(см. с. 181). Градуировка прибора при сканировании спектра проводится в углах θ или длинах волн.

При частичном качественном анализе, когда требуется проверить наличие определенных элементов по их длине волны и параметрам

кристалл-анализатора, рассчитывают положение детектора для фиксирования данной линии.

Пример. Требуется определить наличие кремния в пробе. Для Si: $\lambda_{K\alpha 1, \alpha 2} = 0,710$ нм при $n = 1$. Кристалл-анализатор — слюда, для нее $2d = 1,988$ нм. По уравнению Вульфа — Брегга

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} = \frac{0,710}{1,988} = 0,357,$$

$$\theta = 20^\circ 55'.$$

Если в процессе сканирования спектра при таком угле появится спектральная линия, это означает, что кремний в пробе присутствует.

При полном качественном анализе сначала получают рентгеновский спектр во всем интервале углов скольжения $\theta = (5-75)^\circ$. Для идентификации отдельных элементов в первую очередь находят наиболее интенсивные линии, соответствующие K_α - или L_α -переходам обнаруживаемого элемента. Затем систематически отыскивают другие линии этих элементов, которые должны отличаться соответствующими соотношениями интенсивностей и быть более коротковолновыми. При идентификации полезно иметь сравнительные диаграммы спектров чистых элементов. Следует иметь в виду, что наряду со спектром материала пробы могут появляться дополнительные линии, соответствующие материалу рентгеновской трубки, коллиматора или защитного экрана (Fe, Cu, Mo, Pb). Идентификация линий может осложняться и нарушением соотношения интенсивностей α - и β -линий одной серии. Если край поглощения сопутствующего элемента лежит между K_α - и K_β -линиями определяемого элемента, то интенсивность K_α -линии не изменяется, а интенсивность K_β -линии сильно ослабляется, и соотношение $K_{\alpha 1} : K_{\alpha 2} : K_{\beta 1} = 4 : 2 : 1$ не будет выполняться.

Количественный РСФА основан на зависимости интенсивности характеристических линий рентгеновского спектра от концентрации элементов в пробе. Но интенсивность флуоресценции определяемого элемента зависит также от природы и содержания сопутствующих элементов и, в известных пределах, от толщины пробы. Если проба

представлена в виде очень тонкой пленки, состоит из одного элемента и облучается полихроматическим рентгеновским излучением, то в этих условиях интенсивность характеристического флуоресцентного излучения пропорциональна числу излучающих атомов и, следовательно, толщине пленки. По мере ее увеличения интенсивность излучения увеличивается, но скорость увеличения непрерывно снижается. Наконец, когда толщина пленки превысит критическое значение, интенсивность характеристического излучения становится постоянной. Излучение хотя и возбуждается внутри образца, но вследствие абсорбции не достигает приемника излучения. При толщине пробы больше критической проявляется влияние основы пробы (наполнителя) — это так называемый *матричный эффект*. Основа пробы может увеличивать или уменьшать интенсивность характеристической линии определяемого элемента.

Так, линия $Ni_{K\alpha}$ мало поглощается никелем и кобальтом и сильно поглощается железом. По этой причине интенсивность линии $Fe_{K\alpha}$ значительно увеличивается (рис. 3.57). Если край полосы поглощения сопутствующего элемента близко расположен к характеристической линии излучения определяемого элемента и находится на длинноволновой стороне по отношению к этой линии, то это может привести к интенсивному поглощению излучения определяемого элемента. В данном случае (рис. 3.57) излучение $Ni_{K\alpha}$ интенсивно поглощается железом.

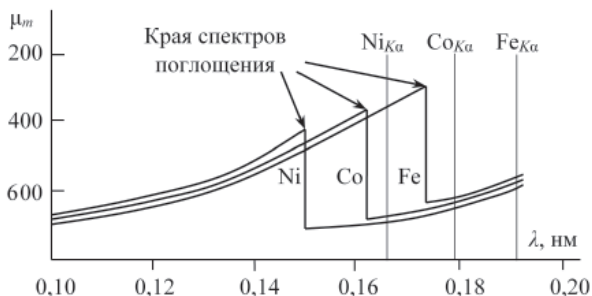


Рис. 3.57. Иллюстрация эффектов поглощения и увеличения интенсивности линий переходных элементов Ni, Co, Fe

Интенсивность линии флуоресцентного излучения элемента определяется уравнением

$$I_A = \frac{K C_A}{\alpha_n + \alpha C_A},$$

где C_A — концентрация элемента А; α_n и α — параметры, характеризующие абсорбционные свойства наполнителя и образца.

Если абсорбционные свойства определяемого элемента обозначить через α_A , то $\alpha = \alpha_A - \alpha_n$.

В зависимости от соотношения абсорбционных свойств определяемого элемента и наполнителя интенсивность излучения определяемого элемента может возрастать или уменьшаться (рис. 3.58).

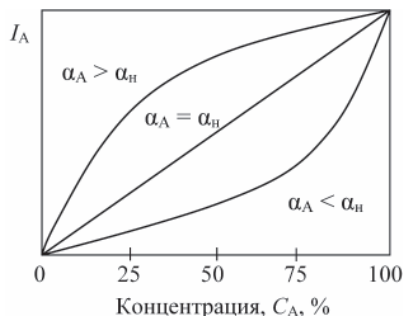


Рис. 3.58. Влияние абсорбционных свойств наполнителя и определяемого элемента на интенсивность излучения

Если $\alpha_A \approx \alpha_n$, то $\alpha \approx 0$, и $I_A = \frac{K C_A}{\alpha_n}$.

Рентгеновские эмиссионные методы анализа основаны на счете дискретных рентгеновских квантов. Можно задать время измерения и определить число импульсов N или, наоборот, задать число импульсов и определить время t , необходимое для их набора. В подобных случаях процессы счета характеризуются средней квадратичной погрешностью измерения $\sigma = \sqrt{N}$.

Относительная средняя квадратичная погрешность счета составляет $\frac{\sigma}{N} = \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$.

Чтобы эта погрешность составляла около 1 %, число подсчитываемых импульсов должно быть порядка 10^4 .

Для уменьшения аппаратных и методических погрешностей применяют относительные измерения интенсивностей, т. е. интенсивность линии определяемого элемента сравнивают с интенсивностью линии стандарта. При этом используют метод внешнего стандарта, метод внутреннего стандарта или метод стандарта фона.

В *методе внешнего стандарта* исходным моментом разработки методики анализа является подборка стандартных образцов (СО) сравнения, относительно которых будут выполняться все измерения интенсивности аналитических линий. Основное требование к СО сравнения — наличие в его составе всех определяемых элементов и наполнителя для обеспечения низкой статистической погрешности измерения. Так как состав наполнителя в СО постоянен, то

$$\frac{K}{\alpha_{\text{н}}} = K' \quad \text{и} \quad I_A = K' C_A + b,$$

где слагаемое b учитывает влияние фона при небольших скоростях счета.

При замене интенсивности на число импульсов (*интегральная интенсивность*) получим выражение

$$\frac{N_A}{N_{\text{СО}}} = K' C_A + b,$$

где N_A и $N_{\text{СО}}$ — количества импульсов, полученных от анализируемого и стандартного образцов; слагаемое $b = \frac{N_{\text{ф}}}{N_{\text{ф}} + N_{\text{СО}}}$, где $N_{\text{ф}}$ — количество импульсов от фона.

Используя серию СО с близким составом наполнителя, можно построить градуировочный график и применять его для определения содержания элемента в пробе.

В *методе внутреннего стандарта* к пробе добавляют внутренний стандарт или элемент сравнения, который должен отсутствовать в анализируемом материале. Элемент сравнения должен находиться в форме, позволяющей провести точное дозирование его в пробу, и быть как можно более близким определяемому элементу, чтобы

между краями поглощения сравниваемых элементов А и В не находились линии третьего элемента. Край поглощения третьего элемента не должен попадать между краями поглощения элементов А и В. Определение концентрации может быть проведено на основании последнего уравнения методом сравнения.

$$C_A = K'' \frac{N_A}{N_B} - b, \quad \text{где} \quad K'' = \frac{1}{K'},$$

$$C_{A-ст} = K'' \frac{N_{A-ст}}{N_B} - b,$$

$$C_{A-пр} = K'' \frac{N_{A-пр}}{N_B} - b.$$

Инструментальная реализация количественных определений может быть решена методом *парного канала* или *методом монитора*. В первом случае первичное рентгеновское излучение из рентгеновской трубки одновременно проходит по двум каналам — аналитическому и сравнения. Набор импульсов идет одновременно. Во втором случае под облучение попеременно попадает анализируемый образец или проба.

3.2.4.4. Бескристальный РСФА

Бескристальный (бездисперсионный) РСФА основан на особенностях поглощения рентгеновского излучения веществом. Различают три метода определения: метод дифференциальных фильтров, метод дифференциального детектора и метод энергетической дисперсии. Остановимся на первых двух методах.

В *методе дифференциальных фильтров* для выделения требуемой линии рентгеновского спектра используют два фильтра, представляющих собой тонкие пленочные слои веществ, избирательно поглощающих рентгеновское излучение. Фильтры подбирают из разных элементов, обычно соседних с определяемым. Толщины фильтров должны быть такими, чтобы оптические плотности их были равны или близки во всем диапазоне энергий, кроме интервала между краями поглощения. Интервал определяет ширину

пропускания. Массовые коэффициенты ослабления (μ_m) должны быть одинаковыми. При соблюдении этих условий фильтры считаются *сбалансированными*. Схема выделения линии характеристического излучения определяемого элемента представлена на рис. 3.59, 3.60.

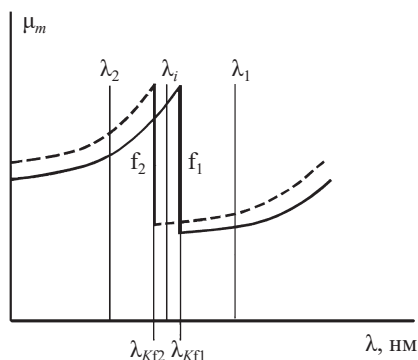


Рис. 3.59. Выделение полосы пропускания характеристического излучения сбалансированными фильтрами

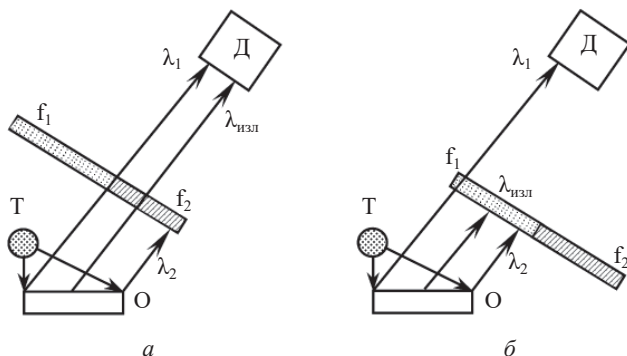


Рис. 3.60. Схема анализатора на основе дифференциальных фильтров:
Т — рентгеновская трубка; О — анализируемый образец; Д — приемник излучения;
 f_1 и f_2 — фильтры

Длина волны K -края поглощения фильтра 1 ($\lambda_{K\Gamma 1}$) несколько больше длины волны характеристического излучения определяемого

элемента (λ_i), а длина волны K -края поглощения фильтра 2 (λ_{Kf2}) лежит в более коротковолновой области, чем определяемая.

Ширина пропускания определяется разностью ($\lambda_{Kf1} - \lambda_{Kf2}$). Подставляя под поток излучения фильтр f_2 , пропускают лучи λ_1 и λ_i , т. е. более длинноволновые, чем λ_{Kf2} . Интенсивность излучения, прошедшего через фильтр f_2 , будет равна (рис. 3.60, а):

$$I_{f_2} = I_{\lambda_1} + I_{\lambda_i}.$$

Фильтр f_1 , в свою очередь, пропустит излучение с длиной волны λ_1 (рис. 3.60, б), его излучение равно: $I_{f_1} = I_{\lambda_1}$.

Таким образом, интенсивность излучения характеристической линии определяемого элемента равна: $I_{\lambda_i} = I_{f_2} - I_{f_1}$.

Недостатками метода дифференциальных фильтров являются:

- трудность получения достаточно узкой полосы пропускания;
- большая погрешность анализа из-за того, что результат измерения представляет относительно малую разность двух больших величин;

- сложность балансировки фильтров;

- одноэлементное использование пары фильтров.

Принцип работы в *методе дифференциального детектора* сводится к тому, что характеристическое излучение определяемого элемента, полученное при облучении пробы первичным рентгеновским излучением, проходит через фильтр, поглощающий более коротковолновое излучение, чем анализируемое. А анализируемое излучение с длиной волны λ_i поглощается излучателем. Схема анализатора на основе дифференциального детектора представлена на рис. 3.61.

Энергия края поглощения излучателя K_{ii} (рис. 3.62) чуть меньше энергии кванта анализируемой линии, поэтому она поглощается излучателем, возбуждая в нем флуоресценцию, которая регистрируется детектором. Интенсивность вторичной флуоресценции пропорциональна интенсивности анализируемой линии. Все другие излучения с длинами волн, большими, чем длина волны края поглощения излучателя, будут проходить через излучатель, не возбуждая флуоресценцию.

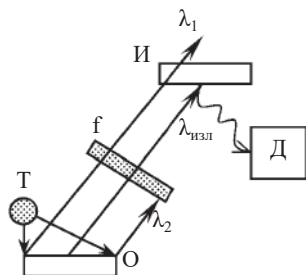


Рис. 3.61. Схема анализатора на основе дифференциального детектора:

Т — рентгеновская трубка;
 О — анализируемый образец; f — фильтр;
 И — излучатель; Д — детектор;
 $\lambda_{изл}$ — характеристическая линия
 вторичной флуоресценции излучателя

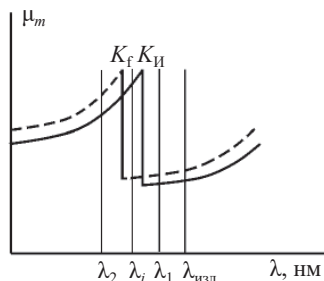


Рис. 3.62. Выделение полосы пропускания характеристического излучения в методе дифференциального детектора

Дифференциальный детектор позволяет получить более узкую полосу пропускания, чем дифференциальные фильтры, обеспечивая большую селективность линий рентгеновского спектра пробы. Для определения концентрации элементов в анализируемых пробах применяют метод градуировочного графика, построенного с использованием СО. При анализе материалов сложного состава используют уравнения связи, степенные ряды (полиномы), учитывающие взаимовлияние элементов. Эти уравнения рассчитываются заранее по целому массиву СО. Количество одновременно определяемых элементов в одной пробе зависит от количества дифференциальных детекторов, установленных в рентгеноспектральном анализаторе. Для каждого определяемого элемента необходим свой дифференциальный детектор.

3.3. Активационный анализ

Активационный анализ относится к методам определения элементного состава вещества, основанным на проведении различных

ядерных реакций. Он является одним из самых высокочувствительных методов. Определяться могут как основные компоненты, так и примеси при концентрациях 10^{-4} – 10^{-9} %, иногда вплоть до 10^{-12} %. В данном методе анализируемый объект предварительно подвергают облучению ядерными частицами или достаточно жесткими γ -лучами. В число ядерных частиц, используемых в работах по активационному анализу, входят нейтроны, заряженные частицы — протоны, дейтроны, тритоны, α -частицы. В результате ядерных реакций в образце образуются радиоактивные изотопы, их количество пропорционально количеству его стабильного предшественника, что является мерой количества элемента, которому принадлежит стабильный изотоп. В природе встречаются 20 элементов в виде моноизотопов (Be, F, Na, Al, P, Mn, Co, I, Au, Bi, Sc, As, Y, Nb, Ro, Cs, Pr, Th, Ho, Tm). Другие стабильные элементы встречаются в виде смеси двух и более стабильных изотопов. Для большинства элементов наиболее чувствительным или наиболее удобным методом анализа является использование тепловых нейтронов в качестве бомбардирующих частиц, поскольку большинство элементов имеют высокие значения изотопного эффективного сечения σ для реакции на тепловых нейтронах (n, γ). В этом методе доступны очень высокие плотности потока тепловых нейтронов (10^{13} – 10^{14} нейтрон/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$)), особенно в ядерных реакторах. При бомбардировке вещества ядерными частицами (нейтронами) скорость образования изотопов подчиняется уравнению

$$\frac{dN^*}{dt} = -\frac{dN}{dt} = N \sigma \phi,$$

где N — число ядер элемента рассматриваемого типа; N^* — число ядер образующегося изотопа (рассматриваемого типа); ϕ — поток бомбардирующих частиц, падающих на образец (частиц/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$)); σ — изотопное эффективное сечение для данной ядерной реакции, см^2 , характеризующее вероятность протекания ядерной реакции.

Если образующийся изотоп является радиоактивным, он будет распадаться в любой данный момент времени в соответствии с обычными законами радиоактивного распада мономолекулярных

реакций. В соответствии с ними скорость распада пропорциональна N — числу имеющихся (нераспавшихся) радиоактивных ядер:

$$\frac{dN^*}{dt} = -\lambda N^* = -\frac{0,693 N^*}{T},$$

где λ — константа радиоактивного распада данного радиоизотопа, см⁻¹; T — период полураспада, равный:

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}.$$

Если бомбардировка продолжается в течение периода, много большего, чем период полураспада образующегося радиоизотопа ($\approx 10 T$), то достигаются условия устойчивого состояния или насыщения, при котором количество данного радиоактивного изотопа в образце не возрастает при дальнейшей бомбардировке, так как он распадается с той же скоростью, что и образуется.

Поскольку скорость распада пропорциональна числу присутствующих радиоактивных изотопов, активность A_0 , обусловленная данным радиоизотопом, не увеличивается при дальнейшей бомбардировке. Таким образом, при насыщении

$$A_{0(\text{нас})} = -\left(\frac{dN^*}{dt}\right)_{0(\text{нас})} = N\sigma\phi.$$

При бомбардировке в течение более короткого времени учитывается фактор насыщения S , равный:

$$S = 1 - e^{-\lambda t} = 1 - e^{-\frac{0,693t}{T}}.$$

$$\text{Тогда} \quad A_0 = N\sigma\omega S = N\sigma\phi\left(1 - e^{-\frac{0,693t}{T}}\right),$$

где t — продолжительность времени облучения, выраженная в тех же единицах времени, что и период полураспада T . Индекс «нуль» относится к нулевому времени распада, т. е. к концу облучения. Число реакционно-способных ядер N определяется выражением

$$N = m x a \frac{N_A}{M},$$

где m — масса образца, г; x — доля определяемого элемента в образце (неизвестная величина); a — распространенность стабильного

изотопа мишени в природной смеси изотопов данного элемента; N_A — число Авогадро; M — атомная масса элемента.

Когда стабильный изотоп какого-либо элемента облучают потоком *тепловых* (медленных) нейтронов (их кинетическая энергия находится в тепловом равновесии с окружающей средой), наиболее вероятным результатом является захват нейтрона. Образуется возбужденное компаунд-ядро этого элемента, но с массовым числом, на единицу большим. Оно быстро, в течение 10^{-12} с, переходит из возбужденного состояния в основное при испускании одного или более γ -лучей радиационного захвата. Например, алюминий — стабильный моноизотопный элемент, полностью состоящий из ^{27}Al . При захвате нейтрона образуется радиоактивный изотоп ^{28}Al с периодом полураспада $T = 2,27$ мин. Эту реакцию можно записать в виде схемы



или $^{27}\text{Al} (n, \gamma) \rightarrow ^{28}\text{Al}$.

Если 1 г алюминия облучать в ядерном реакторе потоком тепловых нейтронов с $\phi = 10^{13}$ нейтрон/(см²·с) до насыщения, то скорость распада полученного изотопа ^{28}Al может быть вычислена по уравнению $A_0 = N \phi \sigma S$.

Изотопное сечение реакции на тепловых нейтронах (n, γ) для алюминия равно: $\sigma = 0,21 \cdot 10^{-24}$ см² = 0,21 б (*барн*, 1 б = 10^{-24} см²). Атомная масса Al — 26,98 г/моль, число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ атомов в моле. Поскольку $m = 1$, $X = 1$, $a = 1$ и число реакционно-способных ядер $N = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{26,98}$, то скорость распада при насыщении будет равна:

$$A_{0(\text{нас})} = N \phi \sigma = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{26,98} \cdot 10^{13} \cdot (0,21 \cdot 10^{-24}) = 4,7 \cdot 10^{10} \text{ распад/с.}$$

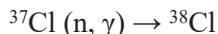
Если принять за открываемый минимум 10 распад/с, то может быть определено $2 \cdot 10^{-10}$ г Al. Это вытекает из соотношения

$$m = 1 \text{ г} \rightarrow 4,7 \cdot 10^{10} \text{ распад/с,}$$

$$m = X \text{ г} \rightarrow 10 \text{ распад/с,}$$

следовательно,
$$X = \frac{10 \cdot 1}{4,7 \cdot 10^{-10}} = 2,13 \cdot 10^{-10}.$$

В случае полиизотопного элемента следует учитывать распространённость стабильного изотопа. Например, хлор состоит из атомов ^{35}Cl и ^{37}Cl с относительной распространённостью 75,53 и 24,47 % соответственно. При активации образца, содержащего хлор, тепловыми нейтронами в течение короткого времени (1–2 ч) образуется очень мало изотопа ^{36}Cl вследствие большого периода его полураспада (300 тыс. лет) и, следовательно, предельно малого значения фактора насыщения S . Однако при реакции по схеме



образуется значительная наведенная активность ^{38}Cl с $T = 37,3$ мин. При активации образца, содержащего 1 г хлора, потоком тепловых нейтронов с $\phi = 10^{13}$ нейтрон/(см²·с) в течение часа наведенная активность составит $1,6 \cdot 10^{10}$ распад/с. Изотопное эффективное сечение для этой реакции равно 0,56 б, число реакционно-способных ядер

$$N = m x a \frac{N_A}{M} = \frac{1 \cdot 1 \cdot 0,2447 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{35,46} = 4,15 \cdot 10^{21},$$

и фактор насыщения

$$S = 1 - e^{-\frac{0,693 t}{T}} = 1 - e^{-\frac{0,693 \cdot 60}{37,3}} = 0,671.$$

Чувствительность определения хлора по наведенной активности ^{38}Cl составит 0,0006 мкг.

Основными источниками нейтронов при анализе являются ядерные реакторы с высоким потоком нейтронов и дейтронные или электронные ускорители, дающие средние потоки нейтронов — (10^8 – 10^{11}) нейтрон/с. Для измерения радиоактивности в большинстве случаев используют многоканальные γ -спектрометры.

Приготовление образцов и эталонов для анализа обычно сводится к взвешиванию представительной пробы в небольших полиэтиленовых бюксах и их запаиванию при нагревании. Масса образца колеблется от нескольких миллиграммов до десятков граммов. В качестве эталонов используют стандартные водные растворы элементов, приготовленные из чистых соединений. Образцы и эталоны помещают в места для облучения и после облучения

в течение заданного времени извлекают из нейтронного источника для определения их активности. Для вычисления результатов используют простое соотношение: активность образца относится к активности эталона так же, как масса элемента в образце к массе элемента в эталоне:

$$\frac{A_x}{A_{\text{эт}}} = \frac{m_x}{m_{\text{эт}}}.$$

В данных условиях не надо знать истинных значений нейтронного потока, изотопного сечения реакции, числа Авогадро, распространенности изотопа, атомной массы, фактора насыщения и времени облучения, поскольку все эти параметры идентичны для образца и эталона.

3.4. Хроматография

Методы хроматографии относятся к наиболее современным методам анализа и идентификации соединений. Они находят широкое применение в фармацевтической, пищевой и парфюмерно-косметической промышленности, медицине, нефтехимии, научных исследованиях и других сферах для подтверждения подлинности компонентов, а также в криминалистике.

Основателем хроматографии и автором этого термина (от греч. *хроматос* — цвет и *графо* — пишу, описываю) является русский ученый-ботаник М. С. Цвет (1872–1919). В 1903 г. он с помощью данного метода сумел разделить сложную смесь растительных пигментов. Для этого он пропускал зеленые петролейно-эфирные экстракты через стеклянную трубку с порошком известняка и наблюдал образование цветных зон (зеленая — хлорофилл, оранжевая — каротин) по мере прохождения экстракта через колонку, промывая ее органическими растворителями.

В общем случае под хроматографией понимают разделение смеси химических веществ на компоненты путем их распределения между двумя фазами — подвижной и неподвижной. *Неподвижной* фазой служит твердое пористое вещество (*сорбент*) или пленка

жидкости, нанесенная на твердое вещество. *Подвижной* фазой является жидкость или газ, протекающие через неподвижную фазу.

Физический смысл хроматографии заключается в чередовании процессов *сорбции* (за счет сил *вандерваальсового* или *диполь-дипольного* взаимодействия) и *десорбции* (*растворения*, в случае применения в качестве подвижной фазы жидкости) проходящих через колонку веществ.

Разновидности сорбции:

1) *адсорбция* — прилипание веществ к поверхности сорбента (газоадсорбционная колоночная хроматография);

2) *хемосорбция* — поглощение веществ сорбентом с образованием химических соединений (ионообменная колоночная хроматография);

3) *капиллярная конденсация* — образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров веществ (хроматография на бумаге).

В настоящее время существует множество разновидностей хроматографических методов. Их классифицируют по следующим признакам:

- *по агрегатному состоянию смеси*, в которой проводят ее разделение на компоненты, — газовая, жидкостная и газожидкостная;

- *по механизму разделения* — адсорбционная, распределительная, адсорбционно-комплексобразовательная, ионообменная, осадочная, окислительно-восстановительная, аффинная;

- *по форме проведения хроматографического процесса* — колоночная (в том числе капиллярная), планарная (бумажная, тонкослойная);

- *по цели проведения* — аналитическая (качественный и количественный анализ), препаративная (получение чистых компонентов), производственная;

- и др.

Колоночная хроматография

Рассмотрим разделение водного раствора смеси солей меди и кобальта. Раствор медного купороса CuSO_4 — синего цвета, раствор

сульфата кобальта CoSO_4 — розового цвета. Их смесь имеет бурый цвет.

Готовят хроматографическую колонку, для чего стеклянную бюретку с ватным тампоном заполняют сорбентом — веществом, на котором адсорбируются компоненты разделяемой смеси. Например, насыпают окись алюминия высотой ≈ 10 см. В верхнюю часть колонки вносят 5 см^3 раствора смеси солей, после чего аккуратно вымывают смесь из колонки *элюентом* (жидкостью, которая вынуждает двигаться компоненты разделяемой смеси в заданном направлении и в которую последние десорбируются с поверхности сорбента, в нашем случае — дистиллированной водой). При этом на частицах окиси алюминия постоянно происходит адсорбция (прилипание) — переход молекул CuSO_4 и CoSO_4 из раствора на поверхность твердой фазы и десорбция (отрыв) — переход молекул CuSO_4 и CoSO_4 с поверхности твердого тела в элюент. В определенный момент времени наступает динамическое равновесие между молекулами, находящимися на поверхности неподвижной фазы, и молекулами в подвижной фазе: число молекул, адсорбированных в единицу времени на поверхность твердой фазы, равно числу десорбированных молекул за это же время обратно в раствор. Скорости этих процессов для каждого конкретного химического соединения сугубо индивидуальны и различаются при переходе от одного вещества к другому: у одного данный процесс сорбции/десорбции протекает быстро, у другого — медленно. Скорость этого процесса зависит от индивидуальных физических и химических свойств разделяемых веществ (молекулярной массы вещества, заряда иона, возможности образования химических связей и т. д.), внешних условий (температуры), химической природы сорбента (неподвижной фазы) и свойств раствора (подвижной фазы). Двигающийся в заданном направлении растворитель заставляет двигаться в этом же направлении и разделяемые вещества, смещая указанное установившееся динамическое равновесие. По причине различия в сорбционных свойствах веществ в смеси и скоростях процессов сорбции/десорбции по мере движения по колонке наблюдается отставание одного, сильно сорбирующегося компонента от другого — слабо сорбирующегося.

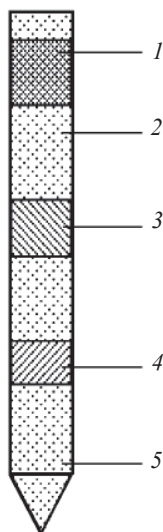


Рис. 3.63. Пример разделения солей меди и кобальта методом колоночной адсорбционной хроматографии:

- 1 — смесь CuSO_4 и CoSO_4 ;
 2 — силикагель $(\text{Al}_2\text{O}_3)_m \text{AlO}_2 \text{Na}$;
 3 — CuSO_4 ; 4 — CoSO_4 ; 5 — Na^+

Наблюдают картину образования окрашенных зон (хроматограмму) по мере движения исходной смеси по колонке. Происходит разделение смеси солей на исходные компоненты CuSO_4 и CoSO_4 , которые появляются на выходе из бюретки по очереди (рис. 3.63).

Если есть способ регистрации — определения веществ в растворе на выходе из колонки (например, измерение электропроводности, степени поглощения света и т. п.), то получается в общем виде аналитический прибор — *хроматограф* (рис. 3.64). Смесь веществ подают на вход хроматографической колонки с сорбентом, где она при движении под действием элюента подвергается разделению. А на выходе колонки находится электронное устройство — детектор, который регистрирует появление веществ.

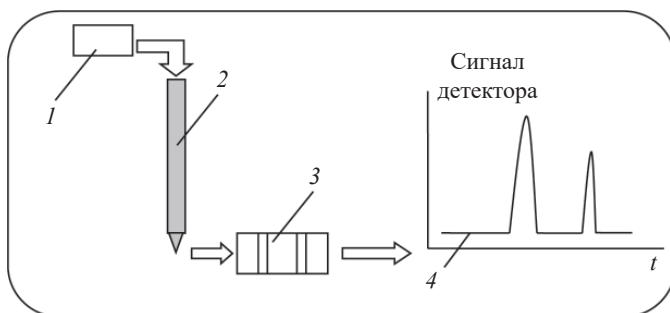


Рис. 3.64. Принципиальная схема колоночного хроматографа:

- 1 — узел ввода пробы (*инжектор*); 2 — хроматографическая колонка с сорбентом;
 3 — детектор; 4 — зарегистрированная хроматограмма

Кроме *адсорбционной* хроматографии (М. С. Цвет), существует *распределительная* хроматография, разработанная английскими химиками Мартином и Линге (в 1952 г. им присуждена Нобелевская премия по химии). В этом варианте хроматографии основным процессом является распределение анализируемого вещества между неподвижной жидкостью, нанесенной на слой сорбента, и подвижной фазой, используемой в качестве носителя.

Если подвижной фазой служит жидкость (вода, органический растворитель), то метод разделения веществ называют жидкостной хроматографией. Выделяют метод *высокоэффективной жидкостной хроматографии* (ВЭЖХ) — один из эффективных методов разделения сложных смесей веществ, широко применяемый как в аналитической химии, так и в химической технологии. Отличительной особенностью ВЭЖХ является использование высокого давления элюента (до 400 бар) и мелкозернистых сорбентов (до 1,8 мкм), что позволяет разделять сложные смеси веществ полно и быстро (за 3–30 мин).

При использовании колонок с очень маленьким внутренним диаметром хроматография называется *капиллярной*, она применяется в основном для эффективного анализа многокомпонентных смесей. На внутренние стенки стеклянного или кварцевого капилляра наносится неподвижная фаза или пористый материал. К недостаткам капиллярной хроматографии относят трудность изготовления капиллярных колонок, их дороговизну, недолговечность и сложность в эксплуатации.

Если подвижной фазой является газ, то метод называется *газовой хроматографией* (ГХ). С помощью ГХ можно разделить практически любые вещества, в том числе и изомеры, отличающиеся по температурам кипения на доли градуса. Подвижную фазу называют *газом-носителем*. Исследуемую парообразную смесь подают на вход хроматографической колонки в поток постоянно продувающего ее газа-носителя шприцем или дозатором. Для анализа жидких смесей в конструкции газового хроматографа обычно предусматривают в устройстве ввода пробы (инжекторе) нагрев для быстрого испарения веществ и перевода их в парообразное состояние. Для подачи

твердых образцов используют либо процедуру возгонки (пиролиза) при очень быстром нагреве до высокой температуры, либо предварительное растворение пробы в подходящем растворителе (гексане, ацетоне, спирте и т. п.) с последующим анализом ее в жидком виде. В качестве газа-носителя обычно используют инертные при данных условиях газы: азот, аргон, гелий и т. п.

Устройство газового хроматографа включает емкость (баллон) со сжатым газом-носителем; подогреваемое устройство ввода пробы; подогреваемую хроматографическую колонку с сорбентом; подогреваемый детектор и регистрирующее устройство.

К преимуществам ГХ относят: высокую чувствительность, точность, правильность, экспрессность (сразу в одном определении решается задача качественного и количественного анализа). Ограничивает применение ГХ необходимость перевода разделяемых веществ в газообразное состояние при нагревании в испарителе и далее в хроматографической колонке.

Степень разделения веществ зависит, помимо физических и химических свойств составляющих анализируемую смесь индивидуальных компонентов, еще и от внешних факторов: от свойств сорбента (неподвижной фазы); от свойств элюента или газа-носителя (подвижной фазы); от скорости подачи подвижной фазы; от температуры окружающей среды и т. д.

Можно рассмотреть известную школьную задачку, полагая, что основные условия постоянны от эксперимента к эксперименту. Из пункта А (начало хроматографической колонки) в пункт В (конец хроматографической колонки, где на выходе расположен детектор) одновременно начинают двигаться вещества X_1, X_2, \dots, X_i с соответствующими скоростями v_1, v_2, \dots, v_i . Время, за которое отдельный компонент смеси пройдет колонку, в хроматографии называется *временем удерживания*, оно равно:

$$t_{уд i} = \frac{|AB|}{v_i} = \frac{\ell}{v_i},$$

где $|AB| = \ell$ — длина колонки; v_i — скорость движения i -го компонента.

Величина $t_{\text{уд}}$ является индивидуальной характеристикой компонентов. Каждое вещество характеризуется своим индивидуальным временем финиша. Меняя сорбент в хроматографической колонке (варьируя условия хроматографирования), для каждого вещества можно получить несколько индивидуальных значений $t_{\text{уд}}$ (т. е. набор хроматографических характеристик для данного химического соединения).

Таким образом, в колоночной хроматографии процедура идентификации вещества в исследуемой смеси (качественный анализ) сводится к определению времени его удерживания и в сравнении этой величины с данными анализа стандартного раствора, содержащего определяемый компонент. Например, пусть в контрольном опыте (со стандартным раствором) время удерживания ацетона составило 4 мин 25 с. В тех же условиях (на той же хроматографической колонке, при той же температуре и т. д.) при анализе исследуемой смеси наряду с другими было зарегистрировано вещество с $t_{\text{уд}}$, равным 4 мин 25 с. Следовательно, в анализируемой смеси есть ацетон. Этот вывод будет более надежным при проведении данного эксперимента дополнительно на *альтернативных* хроматографических колонках (с другими сорбентами).

На выходе из хроматографической колонки отдельный компонент исследуемой смеси регистрируется не одномоментно, а в течение некоторого промежутка времени, наблюдается *размывание* хроматографической зоны из-за ее разбавления компонентами подвижной фазы, диффузии молекул аналита в подвижную фазу, вихревой диффузии (при использовании твердого сорбента), неравномерности потока подвижной фазы в середине и у стенок колонки, проникновения молекул анализируемого компонента в поры сорбента. Появление вещества в связи с *размыванием* регистрируется в виде кривой линии (в идеальном случае в виде кривой распределения Гаусса) с максимумом, соответствующим его времени удерживания в хроматографической колонке. Изображение зависимости интенсивности сигнала детектора от времени хроматографирования называют *хроматограммой* (рис. 3.65).

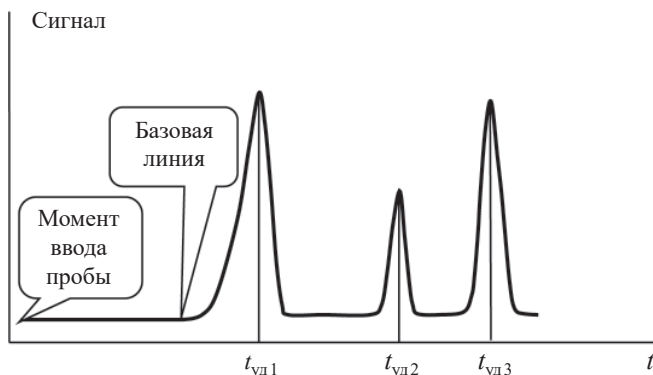


Рис. 3.65. Вид хроматограммы при исследовании трехкомпонентной смеси

Интенсивность выдаваемого детектором электрического сигнала пропорциональна содержанию вещества: нет вещества — нет сигнала; чем больше вещества, тем сильнее сигнал.

На величину сигнала, соответствующего содержанию какого-либо конкретного химического соединения, не влияет присутствие других компонентов смеси. Интенсивность сигнала детектора оценивается площадью пика, величина которого, в свою очередь, пропорциональна концентрации вещества в анализируемой смеси. В случае регистрации узкого максимума удобно пользоваться высотой пика.

На хроматограмме базовая (нулевая) линия соответствует газу-носителю, первый пик — наиболее летучему компоненту смеси, второй пик — второму компоненту и т. д.

Время удерживания данного вещества складывается из времени пребывания вещества в подвижной фазе (t_m) и времени пребывания вещества в неподвижной фазе (t_s):

$$t_{\text{уд}} = t_m + t_s.$$

Значение $t_{\text{уд}}$ не зависит от количества пробы, вводимой в колонку, а зависит от природы вещества и сорбента, а также от плотности упаковки сорбента. Поэтому в количественном анализе используют *исправленное время удерживания* $t'_{\text{уд}}$, равное:

$$t'_{\text{уд}} = t_{\text{уд}} - t_0,$$

где t_0 — время выхода вещества, не взаимодействующего с неподвижной фазой.

Также в количественном хроматографическом анализе используют величины *удерживаемого объема* компонента $V_{\text{уд}}$ (объем газаносителя, прошедший через колонку и детектор за время, необходимое для выхода этого компонента) и *исправленного удерживаемого объема* $V'_{\text{уд}}$. Они равны:

$$V_{\text{уд}} = F \cdot t_{\text{уд}} \quad \text{и} \quad V'_{\text{уд}} = F \cdot (t_{\text{уд}} - t_0),$$

где F — объемная скорость потока подвижной фазы ($\text{см}^3/\text{с}$ или $\text{см}^3/\text{мин}$).

В распределительной хроматографии можно использовать закон распределения Нернста

$$D = \frac{C_s}{C_m},$$

где D — коэффициент распределения Нернста, $\text{см}^3/\text{г}$ (для адсорбционных систем), или безразмерная величина (для остальных видов распределения); C_s — массовая доля сорбированного вещества, $\text{г}/\text{г}$; C_m — концентрация вещества, оставшегося в подвижной фазе, $\text{г}/\text{см}^3$.

Чем больше отличаются значения D разделяемых компонентов и чем больше длина колонки, тем полнее будет разделение компонентов в смеси.

Отношение масс вещества между двумя фазами:

$$K' = \frac{m_s}{m_m},$$

называется *фактором емкости* или *фактором удерживания*. Его можно рассчитать экспериментально по полученной хроматограмме смеси с использованием формул

$$K' = \frac{V_{\text{уд}} - V_0}{V_m} = \frac{t_{\text{уд}} - t_0}{t_m}.$$

Планарная хроматография

Данный вариант относится к жидкостной хроматографии, так как подвижной фазой является жидкость. Основные методы планарной (или плоскостной) хроматографии — тонкослойная (ТСХ) и бумажная — схожи по технике эксперимента и отличаются простотой и дешевизной. Движение элюента возможно под действием капиллярных или внешних (например, под давлением) сил. Наиболее широко для решения различных аналитических задач в настоящее время применяются методы ТСХ и высокоэффективной ТСХ (ВЭТСХ).

Исследуем компонентный состав чернил красного, фиолетового, синего и зеленого цветов методом ТСХ. ТСХ-пластинки представляют собой полимерные или алюминиевые прямоугольные пластинки с нанесенным слоем сорбента — силикагеля, целлюлозы и др. Пробы чернил аккуратно наносят капиллярами отдельными пятнами диаметром не более 3–5 мм на стартовую линию (рис. 3.66), подсушивают на воздухе.

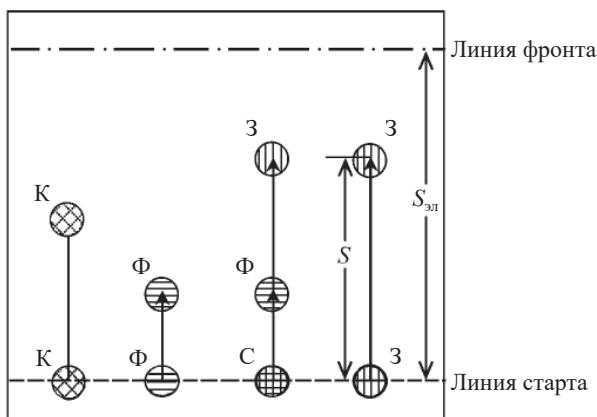


Рис. 3.66. Пример исследования состава чернил методом тонкослойной адсорбционной хроматографии. Цвета чернил: К — красный; Ф — фиолетовый; С — синий; З — зеленый

Готовят жидкость, с помощью которой будут перемещать (*элюировать*) вещества с места старта к финишу. Это некий органический растворитель или смесь растворителей. Элюент наливают

в стеклянную банку — «хроматографическую камеру» (высота слоя 4–5 мм), которую на некоторое время закрывают крышкой для насыщения воздуха в камере его парами.

Далее ТСХ-пластинку с нанесенными пробами линией старта вниз помещают в эту камеру под небольшим наклоном. Камеру герметично закрывают. Жидкость под действием капиллярных сил поднимается вверх по слою сорбента на пластине, захватывая компоненты чернил. При этом видно, что разного цвета пигменты, составляющие чернила, поднимаются на разную высоту. Наблюдается явление хроматографирования. Оказывается, что синие чернила состоят из фиолетового и зеленого пигментов, т. е. являются смесью двух чернил. Пятна красных, фиолетовых и зеленых чернил перемещаются без разделения, т. е. они состоят из одного пигмента.

Примерно таким образом выясняют состав красок при проведении экспертизы на подлинность картины, принадлежащей кисти того или иного художника. Этим же методом выявляют фальсификацию документов, изучая состав чернил, которыми они заполнены.

Хроматографирование останавливают и вынимают пластинку из камеры, когда элюент достигнет финиша (пройденное расстояние обычно составляет 10 см). За этот промежуток времени компоненты смеси переместятся (по причине различия в физических и химических свойствах) на разные расстояния: S_1, S_2, \dots, S_i . Их сорбционные характеристики в ТСХ оценивают индексом R_f — относительной скоростью перемещения компонентов в тонком слое (от англ. *relation* — отношение, связь), этот индекс определяется как отношение длины пути S_i , пройденного веществом X_i , к длине пути элюента $S_{эл}$:

$$R_f = \frac{S_i}{S_{эл}}.$$

Величина R_f является индивидуальной характеристикой соединения, хроматографируемого в данном растворителе в условиях опыта, и изменяется от 0 до 1 (оптимальный интервал 0,2–0,8). Для многих веществ значения R_f внесены в справочные таблицы. По данным характеристикам идентифицируют химические соединения

в исследуемых объектах (качественный анализ). Варьируя условия хроматографирования (чаще всего тип или состав элюента), для каждого вещества получают набор R_f -величин. Надежность идентификации резко возрастает с увеличением числа получаемых и используемых для идентификации определяемого вещества характеристик хроматографирования в тонком слое R_f .

В ТСХ количественную оценку содержания вещества в исследуемой смеси ведут, сравнивая площади и интенсивности окраски пятен на хроматографической пластинке анализируемого компонента в контрольной и исследуемой смеси. Чем больше вещества, тем больше площадь пятна и интенсивнее его окраска. Нет вещества в пробе — нет пятна на хроматографической пластинке с R_f -индексом, соответствующим определяемому химическому соединению в данных условиях проведения эксперимента.

В ТСХ также рассчитывают коэффициент распределения Нернста D и фактор удерживания K' . Эти величины прямо пропорционально связаны между собой. D характеризует наклон соответствующей линейной изотермы сорбции — зависимости C_s от C_m (рис. 3.67).

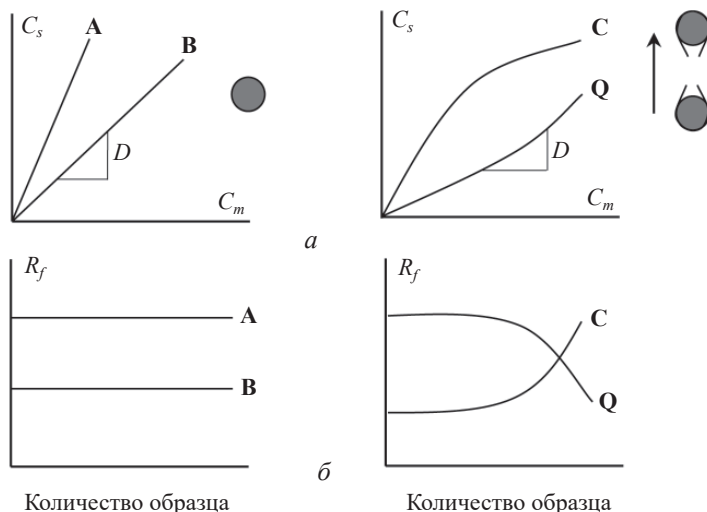


Рис. 3.67. Изотермы сорбции (а) и зависимости R_f от количества образца (б) для компонентов с разными коэффициентами распределения Нернста

На графиках представлены изотермы сорбции (рис. 3.67, *а*) и зависимости R_f от количества образца (рис. 3.67, *б*):

- случай **A** — R_f постоянно и меньше 0,5 (линейная изотерма);
- случай **B** — R_f постоянно и больше 0,5 (линейная изотерма);
- случай **C** — R_f увеличивается с ростом количества образца (вогнутая изотерма);
- случай **Q** — R_f уменьшается с ростом количества вещества (выпуклая изотерма).

Линейные изотермы приводят к получению симметричных хроматографических зон, выпуклые и вогнутые изотермы обуславливают образование размытых фронтов («хвостов») на хроматограмме.

В адсорбционной хроматографии (ТСХ, ВЭЖХ) процесс адсорбции/десорбции может быть описан следующим уравнением:

$$v = \frac{v_{\text{эл}}}{1 + K \frac{V_{\text{сорб}}}{V_{\text{эл}}}},$$

где v — скорость перемещения анализируемого компонента; $v_{\text{эл}}$ — скорость потока подвижной фазы (элюента); $V_{\text{сорб}}$ и $V_{\text{эл}}$ — объемы неподвижной и подвижной фаз соответственно; K — постоянная адсорбции вещества. Чем больше отличаются значения K компонентов и чем больше длина колонки, тем полнее будут разделяться компоненты в смеси.

Количественные характеристики разделения

Эффективность разделения как в газовой, так и в жидкостной хроматографии определяется числом теоретических тарелок N и высотой, эквивалентной теоретической тарелке, — ВЭТТ (H).

Число теоретических тарелок (участков с установившимся равновесным распределением молекул между подвижной и неподвижной фазами) зависит от вида неподвижной фазы, состава подвижной фазы и длины хроматографической колонки ℓ . Чем больше N , тем теоретически больше разделительная способность (т. е. эффективность) данной хроматографической колонки.

N можно рассчитать по двум уравнениям:

$$N = 16 \left(\frac{t_{уд}}{\omega} \right)^2 \quad \text{или} \quad N = 5,545 \left(\frac{t_{уд}}{\omega_{1/2}} \right)^2,$$

где ω и $\omega_{1/2}$ — ширина пика на базовой (нулевой) линии и на половине его высоты (полуширина пика) соответственно.

Для симметричных пиков эти выражения дадут практически одинаковые результаты.

Высота, эквивалентная теоретической тарелке, H — это длина участка, на котором устанавливается равновесное распределение молекул между подвижной и неподвижной фазами. Чем меньше высота H , тем выше производительность хроматографической колонки для данного анализируемого компонента. ВЭТТ рассчитывают на основании длины колонки и количества теоретических тарелок по формуле

$$H = \frac{\ell}{N}.$$

Расчетные методы количественного анализа

1. *Метод абсолютной калибровки* — предполагает построение градуировочного графика по стандартным образцам. Изучив зависимость величины сигнала детектора от концентрации определяемого компонента в предварительных контрольных экспериментах с использованием стандартных растворов, можно определить количество этого компонента в других исследуемых объектах. Эта процедура называется *калибровкой хроматографа по данному компоненту*. Концентрацию (г/дм³) рассчитывают как

$$C_i = \frac{g_i}{V_i} \cdot 10^3,$$

где g_i — содержание i -го компонента, найденное по градуировочному графику; V_i — объем пробы.

2. *Метод внутренней нормализации*. Предполагается, что сумма площадей всех зарегистрированных на хроматограмме пиков составляет 100 %. Массовую долю рассчитывают по формуле

$$\omega(\%) = \frac{S_i k_i}{\sum_{i=1}^n (S_i k_i)} \cdot 100,$$

где n — число компонентов смеси; S_i — площадь хроматографического пика i -го компонента; k_i — поправочный коэффициент для i -го компонента, учитывающий чувствительность к нему детектора.

3. *Метод внутреннего стандарта* — предусматривает введение в анализируемый образец известного количества эталонного соединения, хроматографирование полученной смеси и расчет по формуле

$$C_i(\%) = \frac{S_i}{S_{\text{вн.ст}}} k C_{\text{вн.ст}},$$

где C_i и $C_{\text{вн.ст}}$ — концентрации определяемого вещества и внутреннего стандарта, введенного в пробу; S_i и $S_{\text{вн.ст}}$ — площади хроматографических пиков i -го компонента и стандартного вещества; k — поправочный множитель, который рассчитывают по стандартной смеси эталонного соединения и определяемого вещества по формуле $k = \frac{S_{\text{вн.ст}}}{S_i} \frac{C_i}{C_{\text{вн.ст}}}$, где i относится к определяемому веществу.

В заключение отметим, что в данном разделе из-за ограничений объема учебного пособия рассмотрены далеко не все варианты хроматографического анализа. Приведенная базовая информация позволит быстрее ориентироваться в других вариантах этого метода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Аналитическая химия : в 3 т. / под ред. проф. А. А. Ищенко. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2019. — Т. 1. — 456 с. — ISBN 978-5-9221-1863-7 ; Т. 2. — 472 с. — ISBN: 978-5-9221-1866-8 ; Т. 3. — 506 с. — ISBN 978-5-9221-1867-5.

Васильев, В. П. Аналитическая химия : в 2 кн. / В. П. Васильев. — Москва : Дрофа, 2007. — Т. 1. — 366 с. ; ISBN 978-5-358-03521-8 ; Т. 2. — 383 с. — ISBN 978-5-358-03522-5.

Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Хроматографические методы анализа : учеб. пособие / А. И. Жебентяев. — Москва : ИНФРА-М, 2013. — 206 с. ISBN 978-5-16-006615-8.

Инструментальные методы анализа : лаборатор. практикум : [учеб.-метод. пособие] / В. И. Кочеров, И. С. Алямовская, Н. Е. Дариенко [и др.] ; под общ. ред. С. Ю. Сараевой. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. — 96 с. — ISBN 978-5-7996-1385-3.

Кристиан, Г. Аналитическая химия : в 2 т. / Г. Кристиан ; пер. А. Гармаша, Н. Колычевой [и др.]. — Москва : Бином : Лаборатория знаний, 2013. — Т. 1. — 624 с. — ISBN 978-5-947-7439-06 ; Т. 2. — 504 с. — ISBN 978-5-947-7439-13.

Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. 6-е изд., перераб. и доп. / Ю. Ю. Лурье. — М. : Альянс, 2013. — 448 с. — ISBN 978-5-903034-26-0.

Основы аналитической химии / под ред. Ю. А. Золотова : в 2 т. — Москва : Академия, 2012. — Т. 1. — 384 с. — ISBN 978-5-769-5912-35 ; Т. 2. — 416 с. — ISBN 978-5-769-5912-59.

Основы аналитической химии: задачи и вопросы / под ред. Ю. А. Золотова, Т. Н. Шеховцовой и К. В. Осколка. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва : Лаборатория знаний, 2020. — 413 с. — ISBN 978-5-00101-236-8.

Химические и физико-химические методы анализа : сб. задач : [учеб. пособие] / В. И. Кочеров, С. Ю. Сараева, И. С. Алямовская [и др.] ; под общ. ред. С. Ю. Сараевой. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. — 208 с.

Учебное издание

Сараева Светлана Юрьевна
Иванова Алла Владимировна
Козицина Алиса Николаевна
Матерн Анатолий Иванович

ХИМИЧЕСКИЕ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие

Заведующий редакцией
Редактор
Корректор
Оригинал-макет

*М. А. Овечкина
Н. В. Чапаева
Н. В. Чапаева
Л. А. Хухаревой*

Подписано в печать 26.04.2021. Формат 60 × 84^{1/16}.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 12,56.
Уч.-изд. л. 10,5. Тираж 30 экз. Заказ 70

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

